ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK, R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

NEUNUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 43 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Inhalt.

Bücherschau.

Inhalt des neunundneunzigsten Bandes.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 25. Oktober 1921.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 17. November 1921.

Atomgewichtstabellen für das Jahr 1921.

(Eingegangen am 25. 9. 21.)

Die letzte Atomgewichtstabelle der Internationlen Kommission wurde im Jahre 1916 veröffentlicht. Seitdem sind zwei Berichte erschienen, die von dem amerikanischen, dem englischen und dem französischen Mitgliede unterzeichnet sind. Diese Berichte können von den deutschen Chemikern nicht als verbindlich betrachtet werden, da sie ohne Mitwirkung des deutschen Mitgliedes zustande gekommen sind. Abgesehen hiervon, schien der Zeitpunkt gekommen, die sachlichen und formalen Grundsätze, die bisher bei der Abfassung der internationalen Berichte und Tabellen leitend gewesen waren, einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat deshalb unter Zustimmung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker eine „Deutsche Atomgewichtskommission“ gewählt, der die Aufgabe übertragen wurde, einen Bericht über die in den letzten Jahren ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen zu erstatten und eine Tabelle der zurzeit wahrscheinlichsten Atomgewichte zusammenzustellen. Sie legt hiermit die Tabelle für das Jahr 1921 vor, die das Ergebnis der Prüfung der in dem Zeitraume von 1916—1921 erschienenen Arbeiten umfasst. Ein ausführlicher Bericht, der auf die einzelnen Abhandlungen wesentlich gründlicher eingeht, als es früher geschehen ist, soll noch im Laufe dieses Jahres folgen.

Die vorläufige Veröffentlichung der Tabelle, unabhängig von dem Gesamtbericht, dessen Fertigstellung noch einige Zeit erfordert, erschien aus praktischen Gründen geboten, da bei den Unterzeichneten vielfache dringende Anfragen nach dem Erscheinungstermin der Tabelle eingelaufen sind, insbesondere von solchen Fachgenossen, die die Atomgewichte für neu erscheinende literarische Werke benutzen wollten. Dazu kommt, dass die letzten Berichte der „internationalen“ Kommission lediglich in ausländischen Zeitschriften erschienen, die dem deutschen Leser auch heute noch nur ausnahmsweise zugänglich sind.

Zum Verständnis der neuen Tabelle sei hier nur das Notwendigste gesagt. Der am meisten in die Augen springende Unterschied gegen früher besteht in ihrer Zweiteilung.

Die Tabelle 1, überschrieben: „Praktische Atomgewichte", ist für den täglichen Gebrauch des Chemikers bestimmt. Sie weist gegenüber der vom Jahre 1916 eine Reihe von Veränderungen auf. Zunächst mussten, entsprechend den neuen Forschungsergebnissen, einige Atomgewichtswerte abgeändert werden, nämlich:

	Ar	*B*	*Bi*	*C*	*Em*	*F*	*He*	*N*
1916:	39·88	11·0	208·0	12·005	222·4	19·0	4·00	14·01
1921:	39·9	10·90	209·0	12·00	222	19·00	4·0	14·008

	S	*Sc*	*Th*	*Tu*
1916:	32·06	44·1	232·4	168·5
1921:	32·07	45·10	232·1	169·4

Ferner wurde eine Reihe von Atomgewichtszahlen, die 1916 mit zwei Dezimalen angegeben wurden, auf eine Dezimale abgerundet. Es handelt sich dabei um die Elemente: *Ba*, *Cd*, *Cs*, *Pb*, *Rb* und *Sr*. Die Atomgewichte dieser Elemente sind nach der klassischen Methode durch Analyse ihrer Halogenverbindungen unter Bezugnahme auf das Atomgewicht des Silbers bestimmt worden. Da die Unsicherheit des Atomgewichts des Silbers, bezogen auf $O = 16{\cdot}000$, $^1/_{10\,000}$ beträgt, werden alle Atomgewichte, die mehr oder minder indirekt von der sekundären Silberbasis abhängen, eine noch grössere Unsicherheit aufweisen, die bis etwa $^1/_{2500}$ betragen kann, so dass sie in der Tabelle nicht mit grösserer Genauigkeit angegeben werden sollten, als ihnen tatsächlich zukommt. Man muss deshalb in den angegebenen Fällen vorläufig auf die zweite Dezimale verzichten, auch wenn die angewandte Bestimmungsmethode bei kritischer Prüfung ihrer Ausführung und die nahe Übereinstimmung der Einzelergebnisse an sich eine grössere Genauigkeit gewährleisten, als in den mit einer Dezimale notierten Werten zum Ausdruck kommt.

Diese Massnahme ist nur eine vorläufige; sie muss solange in Geltung bleiben, bis das Verhältnis Silber : Sauerstoff noch schärfer bestimmt sein wird, als es bisher der Fall ist.

Schliesslich ist in der Tabelle der Name „Niton", der sich nicht eingebürgert hat, durch die ursprüngliche Bezeichnung „Emanation" ersetzt worden, an der die Radiochemie stets festgehalten hat.

Die Tabelle 2, überschrieben: „Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen", trägt den neuesten Erkenntnissen der Atomforschung Rechnung und ist für den Gebrauch der Wissenschaft bestimmt.

Zum Verständnis dieser Tabelle sei Folgendes bemerkt: Der Nachweis der Isotopie nicht nur bei radioaktiven, sondern auch bei vielen gewöhnlichen Elementen hat gezeigt, dass das Atomgewicht nicht mehr das unveränderliche Charakteristikum chemischer Elemente vorstellt. Bestimmend für die chemische Natur eines Elementes ist die „Ordnungszahl", die seinen Platz im periodischen System eindeutig festlegt.

Das Element selbst kann noch aus einem Gemisch einiger oder einer ganzen Anzahl von „Atomarten“ bestehen, deren Atomgewichte sich augenscheinlich um ganze Einheiten voneinander unterscheiden. Das in der Praxis gefundene Atomgewicht des Elements stellt in diesem Falle einen Mittelwert dar, der sich ableitet von den das Element zusammensetzenden Atomarten und ihrer relativen Beteiligung. Diese für die Praxis lediglich in Frage kommenden mittleren Atomgewichte wurden als „Praktische Atomgewichte“ bezeichnet. Die Atomgewichte der einzelnen Atomarten erhielten zur Unterscheidung von den „praktischen Atomgewichten“ den Namen „Einzel-Atomgewichte“.

Der Begriff des Systems als Formelabkürzung für die Elemente wurde beibehalten; das Symbol bezeichnet gleichzeitig die Stellung des Elements im Periodischen System. Als Formelabkürzung für die Atomart wurde der Ausdruck Atomzeichen eingeführt. Durch das Symbol wird somit nur die Ordnungszahl, unabhängig vom Atomgewicht, dargestellt, durch das Atomzeichen ausser der Ordnungszahl auch das Einzel-Atomgewicht.

Bei Elementen, die nur aus einer einzigen Atomart bestehen, deckt sich die Bezeichnung der Atomart mit der des Elementes und entsprechend das Atomzeichen mit dem Symbol.

Bei den aus mehreren Atomarten bestehenden gewöhnlichen Elementen fehlt bisher für die einzelnen Atomarten eine systematische Bezeichnung. Ohne hier einer endgültigen Namengebung vorgreifen zu wollen, ist in der Tabelle zwecks besserer Übersicht für die zu derselben Ordnungszahl gehörigen verschiedenen Atomarten der Name des Elementes unter Beisetzung der Atomgewichte als Indizes aufgeführt. Beispielsweise bedeutet $Chlor_{35}$ die Atomart Chlor vom Atomgewicht 35.

Bei den radioaktiven Substanzen ist die Benennung der einzelnen Atomarten seit langem durchgeführt.

Die Einzel-Atomgewichte sind mit der Genauigkeit angegeben, wie sie die Bestimmungsmethode zulässt (in den besten Fällen etwa $^1/_{1000}$). Da diese Methoden also vorläufig nicht die Genauigkeit beanspruchen können, mit der die praktischen Atomgewichte festgestellt werden konnten, so ist es nicht zu entscheiden, ob die sicher vorhandenen Abweichungen von der Ganzzahligkeit, wie z. B. beim Stickstoff (14·01) oder beim Phosphor (31·04) auf spurenweise Beimengungen von Isotopen oder auf Massendefekte zurückzuführen sind.

Das Weitere ergibt sich aus den Anmerkungen, die der Tabelle 2 beigefügt sind.

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Hönigschmid, R. J. Meyer,
W. Ostwald, Vors.

1921.

Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107·88	*Mo*	Molybdän	96·0
Al	Aluminium	27·1	*N*	Stickstoff	14·008
Ar	Argon	39·9	*Na*	Natrium	23·00
As	Arsen	74·96	*Nb*	Niobium	93·5
Au	Gold	197·2	*Nd*	Neodym	144·3
B	Bor	10·90	*Ne*	Neon	20.2
Ba	Barium	137·4	*Ni*	Nickel	58·68
Be	Beryllium	9·1	***O***	**Sauerstoff**	**16·000**
Bi	Wismut	209·0	*Os*	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	*P*	Phosphor	31·04
C	Kohlenstoff	12·00	*Pb*	Blei	207·2
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·4	*Pr*	Praseodym	140·9
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·0
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·5
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Caesium	132·8	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·07
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Em	Emanation	222	*Sc*	Scandium	45·10
Er	Erbium	167·7	*Se*	Selen	79·2
Eu	Europium	152·0	*Si*	Silicium	28·3
F	Fluor	19·00	*Sm*	Samarium	150·4
Fe	Eisen	55·84	*Sn*	Zinn	118·7
Ga	Gallium	69·9	*Sr*	Strontium	87·6
Gd	Gadolinium	157·3	*Ta*	Tantal	181·5
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159·2
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·5
He	Helium	4·0	*Th*	Thorium	232·1
Hg	Quecksilber	200·6	*Ti*	Titan	48·1
Ho	Holmium	163·5	*Tl*	Thallium	204·0
In	Indium	114·8	*Tu*	Thulium	169·4
Ir	Iridium	193·1	*U*	Uran	238·2
J	Jod	126·92	*V*	Vanadium	51·0
K	Kalium	39·10	*W*	Wolfram	184·0
Kr	Krypton	82·92	*X*	Xenon	130·2
La	Lanthan	139·0	*Y*	Yttrium	88·7
Li	Lithium	6·94	*Yb*	Ytterbium	173·5
Lu	Lutetium	175·0	*Zn*	Zink	65·37
Mg	Magnesium	24·32	*Zr*	Zirkonium	90·6
Mn	Mangan	54·93			

Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen[1]).

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„praktisches Atomgewicht"	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht", soweit bisher festgestellt
1	*H*	Wasserstoff	1·008	Wasserstoff	*H*	1·008
2	*He*	Helium	4·00	Helium	*He*	4·0
3	*Li*	Lithium	6·94	Lithium$_6$		6·0
				Lithium$_7$		7·0
4	*Be*	Beryllium	9·1			
5	*B*	Bor	10·9	Bor$_{10}$		10·0
				Bor$_{11}$		11·0
6	*C*	Kohlenstoff	12·00	Kohlenstoff	*C*	12·0
7	*N*	Stickstoff	14·008	Stickstoff	*N*	14·0
8	*O*	Sauerstoff	16·000	Sauerstoff	*O*	16·000
9	*F*	Fluor	19·00	Fluor	*F*	19·0
10	*Ne*	Neon	20·2	Neon		20·0
				Metaneon		22·0
				Neon$_{21}$?		21·0?
11	*Na*	Natrium	23·00	Natrium		23
12	*Mg*	Magnesium	24·32	Magnesium$_{24}$		24
				Magnesium$_{25}$		25
				Magnesium$_{26}$		26
13	*Al*	Aluminium	27·1			
14	*Si*	Silicium	28·3	Silicium$_{28}$		28·0
				Silicium$_{29}$		29·0
				Silicium$_{30}$?		30·0?
15	*P*	Phosphor	31·04	Phosphor	*P*	31·0
16	*S*	Schwefel	32·07	Schwefel	*S*	32·0
17	*Cl*	Chlor	35·46	Chlor$_{35}$		35·0
				Chlor$_{37}$		37·0
				Chlor$_{39}$?		39·0?
18	*Ar*	Argon	39·9	Argon$_{36}$		36·0
				Argon$_{40}$		40·0
19	*K*	*Kalium*	39·10	*Kalium*$_{39}$[2])		39
				Kalium$_{41}$		41
20	*Ca*	Calcium	40·07			
21	*Sc*	Scandium	45·10			
22	*Ti*	Titan	48·1			
23	*V*	Vanadium	51·0			
24	*Cr*	Chrom	52·0			
25	*Mn*	Mangan	54·93			
26	*Fe*	Eisen	55·84			

[1]) Die Bestimmung der „Einzel-Atomgewichte" bis zum Quecksilber geschah nach den Methoden der „Kanalstrahlen-Analyse".

Die kursiv gedruckten Elemente und Atomarten sind radioaktiv; die kursiv gedruckten Atomgewichte sind auf Grund feststehender genetischer Zusammenhänge berechnet, die eingeklammerten kursiven Zahlen sind hypothetisch.

[2]) Es ist nicht entschieden, ob beide oder nur eine der beiden Atomarten des Kaliums radioaktiv sind. Dasselbe gilt für Rubidium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
27	*Co*	Kobalt.	58·97			
28	*Ni*	Nickel	58·68	$Nickel_{58}$.		58
				$Nickel_{60}$.		60
29	*Cu*	Kupfer.	63·57			
30	*Zn*	Zink.	65·37			
31	*Ga*	Gallium	69·9			
32	*Ge*	Germanium . .	72·5			
33	*As*	Arsen	74·96	Arsen.	*As*	75·0
34	*Se*	Selen	79·2			
35	*Br*	Brom	79·92	$Brom_{79}$		79·0
				$Brom_{81}$		81·0
36	*Kr*	Krypton	82·92	$Krypton_{78}$		78·0
				$Krypton_{80}$		80·0
				$Krypton_{82}$		82·0
				$Krypton_{83}$		83·0
				$Krypton_{84}$		84·0
				$Krypton_{86}$		86·0
37	*Rb*	*Rubidium* . . .	85·5	*Rubidium*$_{85}$ [1]) . .		85
				Rubidium$_{87}$ . . .		87
38	*Sr*	Strontium . . .	87·6			
39	*Y*	Yttrium	88·7			
40	*Zr*	Zirkonium . . .	90·6			
41	*Nb*	Niobium	93·5			
42	*Mo*	Molybdän . . .	96·0			
43	—	—	—			
44	*Ru*	Ruthenium . . .	101·7			
45	*Rh*	Rhodium. . . .	102·9			
46	*Pd*	Palladium . . .	106·7			
47	*Ag*	Silber	107·88			
48	*Cd*	Cadmium . . .	112·4			
49	*In*	Indium	114·8			
50	*Sn*	Zinn.	118·7			
51	*Sb*	Antimon	120·2			
52	*Te*	Tellur	127·5			
53	*J*	Jod	126·92	Jod.	*J*	127
54	*X*	Xenon.	130·2	$Xenon_{129}$		129
				$Xenon_{131}$		131
				$Xenon_{132}$		132
				$Xenon_{134}$		134
				$Xenon_{136}$		136
				$Xenon_{128}$?. . . .		128?
				$Xenon_{130}$?. . . .		130?
55	*Cs*	Cäsium	132·8			
56	*Ba*	Barium	137·4			
57	*La*	Lanthan	139·0			
58	*Ce*	Cer	140·25			
59	*Pr*	Praseodym. . .	140·9			
60	*Nd*	Neodym	144·3			
61	—	—	—			
62	*Sm*	Samarium . . .	150·4			

[1]) Vgl. Anm. beim Kalium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
63	*Eu*	Europium . . .	152·0			
64	*Gd*	Gadolinium . .	157·3			
65	*Tb*	Terbium	159·2			
66	*Dy*	Dysprosium . .	162·5			
67	*Ho*	Holmium . . .	163·5			
68	*Er*	Erbium	167·7			
69	*Tu*	Thulium	169·4			
70	*Yb*	Ytterbium . . .	173·5			
71	*Lu*	Luterium . . .	175·0			
72	—	—	—			
73	*Ta*	Tantal.	181·5			
74	*W*	Wolfram. . . .	184·0			
75	—	—	—			
76	*Os*	Osmium	190·9			
77	*Ir*	Iridium	193·1			
78	*Pt*	Platin	195·2			
79	*Au*	Gold	197·2			
80	*Hg*	Quecksilber. . .	200·6	Quecksilber$_{197-200}$.		197—200 (noch nicht aufgelöst)
				Quecksilber$_{202}$ . .		202
				Quecksilber$_{204}$ . .		204
81	*Tl*	Thallium. . . .	204·0			
				Aktinium C″ . .	*Ac″*	*(206)*
				Thorium C″ . .	*Th C″*	*208*
				Radium C″ . . .	*Ra C″*	*210*
82	*Pb*	Blei	207·2			
				Radium *G* (Uranblei)	*Ra G*	206
				Aktinium D . . .		*(206)*
				Thorium *D* (Thorblei)	*Th D*	208
				Radium D . . .	*Ra D*	*210*
				Aktinium B . . .	*Ac B*	*(210)*
				Thorium B . . .	*Th B*	*212*
				Radium B . . .	*Ra B*	*214*
83	*Bi*	Wismut	209·0			
				Radium E . . .	*Ra E*	*210*
				Aktinium C . . .	*Ac C*	*(210)*
				Thorium C . . .	*Th C*	*212*
				Radium C . . .	*Ra C*	*214*
84	*Po*	*Polonium* . . .				
				Polonium (Radium F) . . .	*Po (Ra F)*	*210*
				Aktinium C′ . .	*Ac C′*	*(210)*
				Thorium C′ . . .	*Th C′*	*212*
				Radium C′ . . .	*Ra C′*	*214*
				Aktinium A . . .	*Ac A*	*(214)*
				Thorium A . . .	*Th A*	*216*
				Radium A . . .	*Ra A*	*218*
85	—	—	—			

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
86	*Em*	*Emanation* . .	222			
				Aktinium - Emanation	*Ac Em*	(*218*)
				Thorium-Emanation	*Th Em*	*220*
				Radium - Emanation	*Ra Em*	*222* [1]
87	—	—	—			
88	*Ra*	*Radium*	226·0			
				Aktinium X. . .	*Ac X*	(*222*)
				Thorium X . . .	*Th X*	*224*
				Radium	*Ra*	226·0
				Mesothorium 1. .	*Ms* Th_1	*228*
89	*Ac*	*Aktinium* . . .				
				Aktinium	*Ac*	(*226*)
				Mesothorium 2 .	*Ms* Th_2	*228*
90	*Th*	*Thorium* . . .	232·1			
				Radioaktinium .	*Ra Ac*	(*226*)
				Radiothorium . .	*Ra Th*	*228*
				Ionium	*Io*	*230* [2]
				Uran Y.	*U Y*	(*230*)
				Uran X_1	UX_1	*234*
91	*Pa*	*Protaktinium* .				
				Protaktinium . .	*Pa*	(*230*)
				Uran X_2 (*Brevium*)	UX_2 (*Bv*)	*234*
92	*U*	*Uran*	238·2			
				Uran II.	*U II*	*234*
				Uran I	*U I*	*238*

[1]) Der Wert wurde durch direkte Dichte-Bestimmung innerhalb der Versuchsfehler bestätigt.

[2]) Der Wert wurde durch experimentelle Atomgewichts-Bestimmung eines Ionium-Thorium-Gemisches gestützt.

Zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens von Metallverbindungen mit Elektronenleitung.

Von

G. Trümpler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 8. 21.)

Betrachten wir die atomaren Leitfähigkeiten der Metalle, so finden wir bei den elektropositivsten Elementen stark ausgeprägte Maxima[1]). Wir werden daher bei jenen Elementen die Leitfähigkeit und ihre Elektroaffinität und damit auch ihre Valenzbetätigung direkt verknüpfen, indem wir den Valenzelektronen auch die elektrische (metallische) Leitung zuschreiben. Mit der Bindung jener Elektronen sehen wir bei der Salzbildung in der überwiegenden Zahl der Fälle die metallische Leitung praktisch völlig verschwinden. Für die Identität der Valenz — mit den Leitungselektronen spricht auch die Überlegung, dass die Leitungselektronen jedenfalls in der äussersten Sphäre des Atoms ihren Sitz haben müssen, damit ihre Verschiebung ohne merkliche Arbeitsleistung erfolgen kann. Nur bei den Schwermetallen, wo die Valenzbetätigung nicht so einheitlich und entschieden ist wie bei den elektropositiveren Leichtmetallen, könnten möglicherweise in der äussern Sphäre neben den Valenzelektronen noch andere Elektronen sitzen, die die metallische Leitung besorgen. Dafür würde sprechen, dass wir gerade bei Schwermetallen häufig auf Verbindungen stossen — besonders Oxyde und Sulfide — die ausgeprägte Elektronenleitung besitzen. Nur ein Teil der äussern Elektronen wäre hier gebunden,

---

1) Siehe die Kurve der atomaren Leitfähigkeiten bei Benedicks Jahrb. f. Rad. und Elektronik **13**, 351 (1916).

die übrigen würden die Leitung besorgen. Betrachtet man jedoch die Verbindungen, für die metallische Leitung festgestellt ist, näher, so findet man überraschenderweise, dass häufig die höhere Oxydationsstufe grössere Leitfähigkeit besitzt, als die niedrige.

Das ist z. B. der Fall bei:

$$CuS,\ Cu_2S;\ \ PbO_2,\ PbO;\ \ FeS_2,\ FeS;$$

und wahrscheinlich auch bei

$$CuO,\ Cu_2O.$$

In dem letzteren Fall zeigen zwar die bekannten Zahlen (Landolt-Börnstein) ein entgegengesetztes Verhalten. Jedoch ist wahrscheinlich der Wert für Cu_2O viel zu gross. Das reine Cu_2O ist bekanntlich durchsichtig. Es fehlt ihm somit die starke kontinuierliche Absorption und das entsprechende Reflektionsvermögen, das die guten metallischen Leiter auszeichnet, während CuO dieses Merkmal durchaus besitzt.

Die obige Liste liesse sich wahrscheinlich noch vermehren. Besonders ausgeprägt ist der Fall: $\frac{CuS}{Cu_2S}$.

CuS hat nach Bädecker[1]) ein $\varkappa$ von $0{\cdot}8 \cdot 10^4\,\Omega^{-1}$,

Cu_2S nach Bodländer und Jdazewski[2]) $\varkappa = \sim 10^{-3}\,\Omega^{-1}$.

Eigene Messungen ergaben für CuS $1{\cdot}4 \cdot 10^4\,\Omega^{-1}$, für Cu_2S ungefähr den Bodländerschen Wert.

In den vorstehenden Beispielen sehen wir die Leitfähigkeit anwachsen, trotzdem mehr Elektronen gebunden sind (bei der höheren Oxydationsstufe), wobei allerdings die Bindungen wesentlich schwächer sind als bei der niedrigeren Oxydationsstufe. Jedenfalls kann die Annahme nicht mehr bestehen, dass bei den metallisch leitenden Verbindungen der ungebundene Rest der Elektronen der Valenzsphäre die Leitung besorge, denn dann dürfte die niedrige Oxydationsstufe zum mindesten keine geringere metallische Leitung besitzen als die höhere Valenzstufe.

Wie bereits bemerkt, sind bei den erwähnten Verbindungen durchwegs die Bindungen wesentlich schwächer, bei der höheren als bei der niedrigen Valenzstufe, die Tension des negativen Bestandteils ist bei jener viel höher als bei dieser, und man kann in der offenbar lockereren Bindung der Elektronen, das Auftreten oder starke Wachsen der Elektronenleitung sehen. Die bloss lockere Bindung bedeutet aber noch nicht, das wenn auch nur zeitweise Freisein der Elektronen.

---

1) Ann. d. Physik (4), **22**, 749 (1907).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 168 (1905).

Da dies aber angenommen werden muss, um den Erscheinungen der metallischen Leitung gerecht zu werden, so kann man zu der Vermutung kommen, dass die Bindung der Atome bei den in Frage stehenden Verbindungen nicht durch Valenzelektronen erfolge, was salzartige Natur bedeuten würde. Königsberger[1]) hat in einer Übersicht über die Merkmale der metallisch leitenden Verbindungen dieser Körperklasse den Salzcharakter abgesprochen, hält aber doch das Leitungselektron für identisch mit dem die Bindung effektiv besorgenden Valenzelektron.

Wir wissen, dass die Mehrzahl der Verbindungen von Metallen untereinander, Formeln besitzen, die nicht den gewöhnlichen Valenzen entsprechen[2]), und wahrscheinlich ist auch da, wo Übereinstimmung herrscht, diese nur eine scheinbare. Man hat erfolgreich versucht, den Bau dieser Stoffe (besonders der Amalgame) nach der Koordinationslehre zu deuten[3]). Dabei ist die Bindung der Metallatome koordinativ und nicht valenzmässig. Die Valenzelektronen dürften vielmehr in einem ähnlichen Zustand sein, wie in einem reinen Metall (d. h. eben zum Teil frei).

Ähnliches könnte man sich etwa im Falle einer Verbindung wie CuS oder PbS denken.

Ich möchte hier noch auf einige Verbindungen verweisen, die neuerdings von Biltz[4]) bearbeitet wurden, die Hexaamoniakate von Ca, Sr und Ba, z. B. $Ca\,(NH_3)_6$. Diese werden geschildert als Stoffe von völlig metallischem Habitus. Sie vermögen Salze zu bilden und äussern dabei dieselbe Wertigkeit wie das Kalzium selber. In diesen Verbindungen ist vermutlich die NH_3-Gruppe in den Raum hinter der Sphäre der Valenzelektronen eingelagert. Die Bindung erfolgt nicht valenzmässig, sondern koordinativ. Die Valenzelektronen selber erscheinen als frei, was sich in dem metallischen Aussehen der Verbindungen äussert.

Überlegungen dieser Art führten mich zu der vorliegenden Arbeit. Aus dem elektromotorischen Verhalten hoffte ich neue Aufschlüsse über die Wesensunterschiede metallisch leitender und elektrolytisch leitender Verbindungen zu erhalten.

Es sei noch kurz des gegenwärtigen Standes der Frage, ob bei

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 97 (1909).

[2]) Vgl. G. Taumann, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 797 (1908) oder Lehrbuch der Metallographie S. 230 (1914).

[3]) Vgl. etwa: R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen S. 268 (1919).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 347 (1920).

einer Verbindung metallische oder elektrolytische Leitung vorliege, gedacht. Es herrscht auf diesem Gebiete noch jetzt beträchtliche Unsicherheit. Bei Verbindungen wie Kupfersulfid und Bleisulfid, deren Leitfähigkeit an die Grössenordnung der Leitfähigkeit reiner Metalle heranreicht, können Zweifel nicht bestehen, wohl aber für schlecht leitende Stoffe. Königsberger gibt zwar in seiner bereits zitierten Arbeit eine Zusammenstellung von Merkmalen, insbesondere über optische und energetische Eigenschaften, die einen Entscheid, ob Elektronen, oder elektrolytische Leitung vorliege, ermöglichen soll. Doch bestand bisher gerade über das Hauptmerkmal der elektrolytischen Leitung nämlich Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes grosse Unsicherheit, denn selbst Stoffe, die ihrem Ansehen nach als Elektrolyte anzusprechen waren, wie z. B. $AgCl$ erfüllten das Faradaysche Gesetz nicht. Leblanc[1] und andere vermuteten Metallbrückenbildung bei Stromdurchgang, in dem an sich elektrolytisch leitenden Medium, was sich in der Folge bestätigte. Erst in neuester Zeit ist für eine Anzahl Verbindungen die sichere Entscheidung durch die Arbeiten von K. Tubandt[2] und Mitarbeitern erfolgt. Von den bisher von ihm untersuchten Verbindungen interessieren uns hier für das folgende vor vor allem Ag_2S und Cu_2S. Ag_2S leitet nach Tubandt oberhalb 179° C. rein elektrolytisch, unterhalb liege gemischte Leitung vor. Cu_2S hat bei 96° C. einen Umwandlungspunkt, oberhalb welchem rein elektrolytische Leitung besteht, unterhalb soll die Leitung vorwiegend elektrolytisch erfolgen, ob ganz rein hat sich bisher nicht feststellen lassen. G. Hevesy[3] erörtert in einer kürzlichen Arbeit einige neue Unterscheidungsmerkmale, wie absolute Grösse der Leitfähigkeit — man kann für feste Elektrolyte eine Leitfähigkeit von etwa $5 \Omega^{-1}$ als obere Grenze ansehen — Verhältnis der Leitfähigkeiten beim Schmelzpunkt, und teilt die Ergebnisse von einigen Untersuchungen, worin radioaktive Methoden herangezogen werden, mit, wie Selbstdiffusion und radioaktiver Austausch, zwischen Verbindung und reinem Metall.

Vorbetrachtung über die Potentiale von metallisch leitenden binären Verbindungen.

In den mitzuteilenden Versuchen handelt es sich in der Hauptsache um Messung der Potentialdifferenzen, die eine Kombination aus

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 242 (1910) und S. 680 daselbst.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 358 (1920); Tubandt und Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 196 (1920); Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 105 (1921).

3) Kgl. Danske Videnskab. Selskab Math.-fysiske Meddelelser III 12 (1921).

einem als Zuleitung dienenden Metall und einer Verbindung desselben oder eines anderen Metalls mit einem Metalloid gegen eine wässerige Lösung aufweist, in der die beiden Verbindungskomponenten als Ionen vorkommen und in der ferner das Metalloid frei in wechselnder Menge vorhanden sein kann. Die folgenden zwei Beispiele mögen die Natur der untersuchten Ketten zeigen.

Cu	CuS	$CuSo_4$	Cu
Pt		(CuS)	

Cu	CuS	Na_2S	Pt
Pt		(Na_2S_x)	
		$(CuS)\ x > 1$	

Die zu untersuchende Verbindung ist entweder als kompaktes Stück an der metallischen Zuleitung befestigt, oder ein Metall bildet die Elektrode und auf ihr ist in der Lösung selbst eine Deckschicht aus der betreffenden Verbindung erzeugt.

In folgenden zwei Richtungen bewegt sich die Untersuchung, wie durch die beiden Beispiele angedeutet ist:

1. Die Verbindung wird gegenüber einer an ihr gesättigten Lösung eines Salzes des Metalles,

2. gegenüber einer an der Verbindung gesättigten Lösung eines Salzes des negativen Bestandteiles mit einem der Verbindung fremden Metall und in der der negative Bestandteil auch in freier Form vorkommt, untersucht.

Bevor ich auf die Mitteilung meiner Versuche eintrete, lasse ich hier eine kurze Übersicht über die hierhergehörigen Publikationen und hieran anschliessend eine kurze theoretische Betrachtung über die zu erwartenden Erscheinungen folgen.

Bernfeld[1]) untersuchte einige Schwermetallsulfide (PbS, Ag_2S, Bi_2S_3) in Na_2S — und $NaHS$-Lösung potentiometrisch zu Zwecken der Löslichkeitsbestimmung.

Zuppinger[2]) untersucht folgende Schwefelmetalle gegen Sulfat- bzw. Nitratlösung. Cu_2S, PbS, FeS_2, FeS; ferner dieselben gegen $NaHS$-Lösung. G. Tammann[3]) hat bei seinen Untersuchungen über

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 46 (1898).
2) Diss. Strassburg (1900).
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 149 (1920).

Ionenaustausch an der Oberfläche von Mineralien auch die Potentiale von *PbS* gegen *Pb*-Ionenlösung untersucht. Zu seinen Ergebnissen, soweit sie *PbS* betreffen, werde ich später Stellung nehmen. J. Knox[1]) misst zum Zwecke der Löslichkeitsbestimmung das Potential von $Ag \mid Ag_2S$, $Cu \mid CuS$, $Pb \mid PbS$ in $^1/_{10}$ mol. Na_2S-Lösung.

Mit dem elektromotorischen Verhalten von festen Elektrolyten, d. h. den Potentialsprüngen an der Grenze eines festen Elektrolyten gegen eine wässerige Lösung mit gleichnamigem Ion hat sich F. Haber[2]) beschäftigt. Er zeigt, dass aus thermodynamischen Gründen in einer Kette von folgender Art:

	Me	*MeAn* fester Elektro-lyt	*MeAn* gesättigte Lösung	*Me*
z. B.	*Ag*	*AgCl* fest	*AgCl* gesättigte Lösung ($AgNO_3$, KCl)	*Ag*

die EK Null sein müsse.

Dies ergibt sich einfach aus der Überlegung, dass eine eventuelle EK bei Schluss der Kette einen Transport von Metall von einer Elektrode zur andern bewirken würde. Wir hätten elektrische Arbeitsleistung bei blosser Ortsveränderung eines Systemanteils. Da dieser Ortsveränderung jedoch merkliche Arbeitsfähigkeit nicht entspricht, kann sie auch nicht Quelle einer Arbeitsleistung der Kette sein. Dies muss auch noch gelten, wenn die Lösung ausser dem betrachteten Elektrolyten noch einen gleichionigen (hinsichtlich Kation oder Anion) Zusatz erhält.

Wir haben in der obigen Kette drei Phasengrenzen, an denen wir Potentialsprünge annehmen müssen:

$$Me \;\underset{\varepsilon_1}{\Big|}\; MeAn \text{ fest} \;\underset{\varepsilon_2}{\Big|}\; \text{Lösung} \;\underset{\varepsilon_3}{\Big|}\; Me$$

[1]) Transact. Farad. Soc. IV, 30 (1908).
[2]) Ann. d. Physik (4) **26**, 927 (1908).

Für diese Potentialsprünge muss demnach gelten:

$$\sum_{3}^{1} \varepsilon = 0$$

wenn alle Grenzen im Kreislauf durchschritten werden. ε_1 muss konstant sein. Es lässt sich ableiten, dass für ε_2 gelten muss

$$\varepsilon_2 = \varepsilon'_{0_{Me}} + \frac{RT}{2F} \ln [C_{Me^{\cdot\cdot}}]$$

und da

$$[C_{Me^{\cdot\cdot}}] \cdot [C_{An''}] = \text{konst.}$$

(zweiatomige Verbindungen angenommen)

so gilt auch für das Anion eine entsprechende Formel. Die Potentiale für Kation und Anion sind natürlich gleich.

Es ergibt sich so, dass in den Verbindungen von elektrolytischem Charakter notwendig beide Bestandteile der Verbindung elektromotorisch wirksam sind, aber so voneinander abhängig, dass sie ein gleiches Potential ergeben. (Die Abhängigkeit ist durch das Löslichkeitsprodukt gegeben.)

Die Haberschen Betrachtungen sind bisher auf Elektrolyte beschränkt geblieben. Sie sollen in der folgenden theoretischen Skizze auf die metallisch leitenden Verbindungen ausgedehnt werden.

A. Metallisch leitende Verbindungen in der Lösung von Salzen des bezüglichen Metalls.

Fassen wir einen bestimmten Fall ins Auge, etwa die Kette:

Pb	*PbS*	$PbNO_3$ *PbS* gesättigt	*Pb*
	ε_1	ε_2	ε_3

wobei *PbS* die *Pb*-Elektrode völlig vom wässerigen Elektrolyten abschliessen soll.

Ist *PbS* ein Elektrolyt, so ist die EK. der Kette = 0, genau wie in der Kette

Ag	*AgCl* fest	$AgNO_3$ Lösung	*Ag.*

Ist aber *PbS* metallisch leitend, so ist zunächst die obige Beziehung fraglich. Da die Kräfte an der Grenzfläche von Metallen klein sind, setzen wir auch ε_1 als klein voraus. In Analogie zu den Kräften

an der Grenzfläche: fester Elektrolyt : Lösung setzen wir auch hier für den positiven wie negativen Bestandteil ein Potential voraus, das für beide gleich sein muss

$$\varepsilon_2 = \text{konst.} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln [Pb^{\cdot\cdot}] = \text{konst.}' - \frac{RT}{2F} \ln [S''].$$

Da wir es hier mit gebundenem *Pb* und gebundenem *S* zu tun haben, werden die Konstanten dieser Ausdrücke nicht mit den Normalpotentialen von *Pb* bzw. *S* übereinstimmen. Da ε_1 als klein angenommen wurde, so erhält die Kette einen von Null abweichenden Wert der EK. Das Vorzeichen der *PbS*-Elektrode könnte nur das positive sein, denn bei negativen Vorzeichen würde sich bei Schluss der Kette das *PbS* unter Leistung elektrischer Arbeit in *S* und *Pb* zerlegen, was unmöglich ist. Bei positiven Vorzeichen des *PbS* kommen wir zu einem ähnlichen Ergebnis. Da erfahrungsgemäss *Pb* in *PbS* nicht löslich ist, so würde bei Stromschluss eine kleine Menge reines *Pb* von der *Pb*-Elektrode übertragen auf die *PbS*-Elektrode, ein Vorgang, der nur möglich ist, wenn die Anlagerung der *Pb*-Atome an das *PbS*-Gitter einen grösseren Energiebetrag frei werden lässt, als die Loslösung vom *Pb*-Gitter erfordert. Das ist sehr wenig wahrscheinlich, da ein derartiges energetisches Verhalten von *Pb* zu *PbS* sich in einer gewissen Löslichkeit des ersten im zweiten äussern müsste. Es ergibt sich so mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die betrachtete Kette den Wert EK. = 0 bekommt, auch dann, wenn *PbS* metallisch leitet. Das Ergebnis ist auf andere metallisch leitende Verbindungen vom Typus *MeAn* zu übertragen, wenn Mischkristallbildung zwischen *Me* und *MeAn* ausgeschlossen ist. Ist *MeAn* eine höhere Valenzstufe, so kann natürlich die Beziehung nicht gelten.

Wenn wir daran festhalten, dass die Konstanten in den Ausdrücken der Potentiale auch bei den metallisch leitenden Verbindungen wie bei den Elektrolyten von den Normalpotentialen des freien *Me* bzw. *An* verschieden sind, so können wir bei Gültigkeit der Beziehung

$$\sum_1^3 \varepsilon = 0,$$

ε_1 nicht mehr als vernachlässigbar klein annehmen. ε_1 gibt den Arbeitsbetrag der aufzuwenden ist, um etwa 1 Äqu. Elektronen von *PbS* nach *Pb* zu überführen und derselbe Arbeitsbetrag würde die Affinitätsdifferenz der beiden Reaktionen:

$$\underset{\text{frei}}{Pb} - 2F = Pb^{++} \qquad \underset{\text{gebunden}}{Pb} - 2F = Pb^{++}$$

ausmachen. Er tritt an zwei Stellen auf und hebt sich heraus, so dass die Beziehung

$$\sum_1^3 \varepsilon = 0$$

bestehen kann.

B. Metallisch leitende Verbindungen in einer Lösung, die den negativen Bestandteil in freier Form und als Salz enthält.

Die Verhältnisse seien wieder an einem Beispiel erläutert:

Pb	*PbS* fest	Na_2S_x, $x \gtreqless 1$ Lösung	*PbS* gesättigt	*Pt*

Diese Kette verhält sich offenbar völlig verschieden, je nachdem *PbS* elektrolytisch oder metallisch leitet. *PbS* sei gegen die verwendete Lösung völlig stabil, bilde also darin weder ein höheres Sulfid noch eine feste Lösung mit Schwefel. Diese Voraussetzung scheint bei *PbS* erfüllt zu sein. Ist *PbS* ein rein elektrolytischer Leiter, dann hat die Kombination $\frac{Pb}{PbS}$ gegen die Lösung dasselbe Potential wie *Pb* selbst. Der Schwefelgehalt der Lösung kann in diesem Falle keinerlei Bedeutung haben. Er erscheint hier als völlig indifferenter Stoff. Die Kette im Beispiel misst nichts anderes als die Affinität der Bildung von festem Bleisulfid aus Bleimetall und freiem Schwefel, von der Konzentration wie er in der Lösung anwesend ist. Diese Beziehung muss offenbar allgemein gelten: Bedecken wir ein Metall mit einer völlig dichten Schicht seiner rein elektrolytisch leitenden Verbindung mit einem Metalloid, und bringen diese Elektrode in eine an der Verbindung gesättigten Lösung, die das Metalloid in freiem Zustand gelöst, und ausserdem ein Salz desselben enthält, so erhalten wir die Affinität der Bildung der festen Verbindung aus dem Metall und dem gelösten Metalloid, wenn wir die obige Elektrode gegenüber einer Platinelektrode in derselben Lösung messen.

Demgegenüber konstatieren wir ein ganz anderes Verhalten unserer beispielsweise angenommenen Kette, wenn *PbS* ein metallischer Leiter ist. In diesem Fall muss die EK. der Kette Null sein. Hier ist der Gehalt der Lösung an freiem Schwefel nicht mehr gleichgültig für das Potential der Elektrode, denn er bestimmt dieses wesentlich mit. An

dem PbS entwickelt sich ein $\frac{S}{S''}$-Potential, mit welchem die übrigen möglichen Potentialreaktionen im Gleichgewicht sein müssen, da sich sonst zwischen der Lösung und dem Elektrodenmaterial Umsetzungen abspielen; wir haben aber vorausgesetzt bzw. wir wählen die Lösung so, dass das Bleisulfid darin stabil ist. Aber auch mit der Platinelektrode muss unsere PbS-Elektrode im Gleichgewicht sein, also gegen sie die Spannung Null haben. Andernfalls könnte die Kette elektrische Arbeit leisten, wobei im Falle einer an freiem S gesättigten Lösung ein blosser Transport von freiem Schwefel von einer Elektrode zur andern stattfände, im Falle ungesättigter Lösung die Ausbildung eines Konzentrationsunterschiedes eintreten würde, beides gleich unmögliche Vorgänge. Daraus folgt, dass unsere Kette die EK. 0 haben muss. Dies muss offenbar auch dann der Fall sein, wenn wir an Stelle von Blei irgend ein anderes Metall als Zuleitung verwenden.

Wir gelangen so zu einer zwar noch etwas äusserlichen Kennzeichnung von elektrolytisch und elektronisch leitenden Verbindungen in elektrochemischer Hinsicht. Das Potential der ersteren gegen eine Lösung, die die beiden Komponenten als Ionen, sowie die negative Komponente frei gelöst enthält, erweist sich als nur abhängig von den Ionen der Komponenten, unabhängig von den negativen Komponenten selbst, das Potential der letzteren dagegen ist identisch mit dem Potential der negativen Komponente und ihres Ions gemessen an einer indifferenten — z. B. Pt-Elektrode oder ist von dieser nur um den eventuell vorhandenen rein elektronischen Potentialsprung zwischen der Verbindung und Pt verschieden, der die algebraische Summe der beiden Elektroden-Potentiale zu Null ergänzt. Für den speziellen Fall der metallisch leitenden Sulfide folgern wir betreffend die Potentiale gegen die Natriumsulfid- und Natriumpolysulfidlösungen, dass sie durch eine dreifache Reaktion bestimmt sind:

$$\underset{\text{frei}}{S} \;\Big|\; \underset{\text{geb.}}{S'',\ S} \;\Big|\; \underset{\text{geb.}}{S'',\ Me} \;\Big|\; Me^{\cdot\cdot}$$

Die entsprechenden Potentiale müssen natürlich alle übereinstimmen. Nun hängt aber nur das erste explizite vom freien Schwefel ab, also müssen die beiden andern implizite von $[S]$ abhängen, derart, dass die elektrolytischen Lösungskonstanten des gebundenen Schwefels und des gebundenen Metalls Funktionen der Konzentration des freien

Schwefels in der Lösung werden. Eine solche Einflussnahme des gelösten Schwefels ist jedenfalls bei einem Aufbau der Verbindung aus Ionen schwer verständlich, eher dagegen bei der Annahme, dass nicht Metall und Schwefelionen im Raumgitter sitzen, sondern die Atome selbst.

Die Messungen.

Messeinrichtung. Die Elektroden werden gegen $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode in der üblichen Kompensationsschaltung gemessen. Eine Kohlrauschsche Walzenbrücke dient als Kompensator mit Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Als Spannungsnormal dient der Spannungsabfall von 1·000 Volt an einem Konstantannormalwiderstand von 1 Ω, durch den ein Strom von 1·000 Amp. fliesst (gemessen durch ein Präzisionsampèremeter von Siemens & Halske).

Die Elektrodenmaterialien. Messungen wurden bisher an folgenden Elektroden vorgenommen: Cu_2S, CuS, CuJ, PbS, Ag_2S, FeS, und $AgCl$, ferner an den Metallen Cu, Pb, Ag, Fe und Sn. Die letzteren Messungen dienten in der Hauptsache zu Vergleichszwecken.

Herkunft der Materialien.

Kupfersulfid wurde durch Schwefeln von Kupferdraht in Schwefeldampf gewonnen. Die Kupferdrähte wurden erst gewogen und bis zur Gewichtskonstanz geschwefelt. Die Gewichtszunahme entsprach genau der Formel CuS. Für die Potentialmessungen wurden CuS-Stäbe von 1·5 bis 2 mm Ø aus Cu-Draht Ø = 1 mm hergestellt. Sie zeigen an Schliffflächen tiefblaue Farbe und starken Metallglanz. Leitfähigkeit: $1{\cdot}4 \cdot 10^4 \cdot \Omega^{-1}$.

Kupfersulfür in Stabform wurde aus CuS-Stäben hergestellt, dadurch dass jene, eingebettet in ein Gemisch von Kupfer- und Magnesiapulver in einem Porzellanschiffchen im elektrischen Ofen auf 700—800° C. im Stickstoffstrom erhitzt wurden. Das Einbettungsgemisch wurde durch Reduktion mit Wasserstoff aus einem Gemisch von CuO und MgO hergestellt. Die Beigabe von MgO verhinderte das Zusammenbacken der Kupferteilchen. Diese Art der Darstellung von Cu_2S bietet Sicherheit gegen Cu-Bildung und gegen Oxydation. Die erhaltenen Produkte sind graue etwas brüchige Stäbchen von starkem Metallglanz auf Bruchflächen.

Kupferjodür wurde hergestellt durch Jodieren von 1 mm Kupferdraht in Joddampf im Einschlussrohr. Die erhaltenen Stäbchen besitzen einen Jodüberschuss, sind von dunkelgrau-brauner Farbe, me-

tallisch glänzend besonders auf Schliffflächen. Die Stäbe leiten in diesem Zustande sehr gut [Bädecker[1])].

Beim Liegen an der Luft verlieren diese Körper Jod und mit diesem ihr metallisches Aussehen und auch ihre gute Leitfähigkeit. Es hinterbleiben schliesslich gelblichweise bis schwach bräunliche Körper. Solche wurden zu den Potentialmessungen verwendet.

Bleisulfid. Zu den Messungen diente natürlicher und zum Teil auch umgeschmolzener Bleiglanz.

Silbersulfid. Wurde hergestellt aus Feinsilberdraht (1 mm Ø), durch Behandeln in Schwefeldampf wie bei CuS beschrieben.

Eisensulfür. Käufliches geschmolzenes Schwefeleisen.

Chlorsilber. In Zylinderform geschmolzenes Präparat.

A. Potentialmessung an CuS, Cu_2S, CuJ, PbS Ag_2S in den Lösungen von Salzen der entsprechenden Metalle.

Diese Messungen sollten in erster Linie ergeben, ob die S. 16 entwickelte Ansicht, dass die metallisch leitende Verbindung gegen das entsprechende Metall die Potentialdifferenz Null habe, richtig sei. Dieses Ergebnis war natürlich nur bei den Verbindungen zu erwarten, die gegenüber dem Metall stabil sind. Das trifft zu für Cu_2S, CuJ, PbS, Ag_2S nicht dagegen für CuS, das sich mit Cu umsetzt zu Cu_2S. In der wässerigen Lösung unterliegen die obigen Sulfide einer Hydrolyse, deren Einfluss auf die Messungen zunächst nicht zu übersehen ist.

Messungen an Cu_2S-, CuS- und CuJ-Elektroden.

Die Elektroden sind Stäbchen von etwa 1·5 bis 2 mm Ø. Die Zuleitung besteht aus Kupfer- oder Platindraht, der in mehreren festsitzenden Windungen befestigt ist. Bezeichnung dementsprechend $Cu \mid Cu_2S$ bzw. $Pt \mid Cu_2S$.

Die Elektrolyte sind:

$$1/1 \text{ norm. } CuSO_4 \qquad (1)$$

und

$$1/1 \text{ norm. } (CuSO_4, Cu_2SO_4) \qquad (2)$$

ferner

$$1/1 \text{ norm. } CuSO_4 + KCl. \qquad (3)$$

---

[1]) Ann. d. Physik (4) **29**, 566 (1909).

Die Lösung (2) ist im Gleichgewicht mit *Cu*-Metall durch Kochen mit demselben und Abkühlen in Wasserstoffatmosphäre in Berührung mit Kupfer.

Die Elektroden werden in der in der beistehenden Fig. 1 dargestellten Apparatur untersucht, die vier Elektroden aufnimmt. Das Gefäss wird vor dem Füllen mit Elektrolyt evakuiert, der eingesaugte Elektrolyt ebenfalls durch Vakuum entgast, und schliesslich der kleine Raum über dem Elektrolyten mit Stickstoff gefüllt. Die Elektrodenstäbchen sind mit Picein in Glasröhren eingekittet, die ihrerseits mit Gummischlauch in die Tuben des Apparates eingedichtet werden. Für sorgfältige Isolation der Zuleitungen gegen den Elektrolyten ist Sorge getragen. Sämtliche Messungen erfolgen gegen $^1/_{10}$ n. Elektrode, bei Zimmertemperatur (15—18° C.).

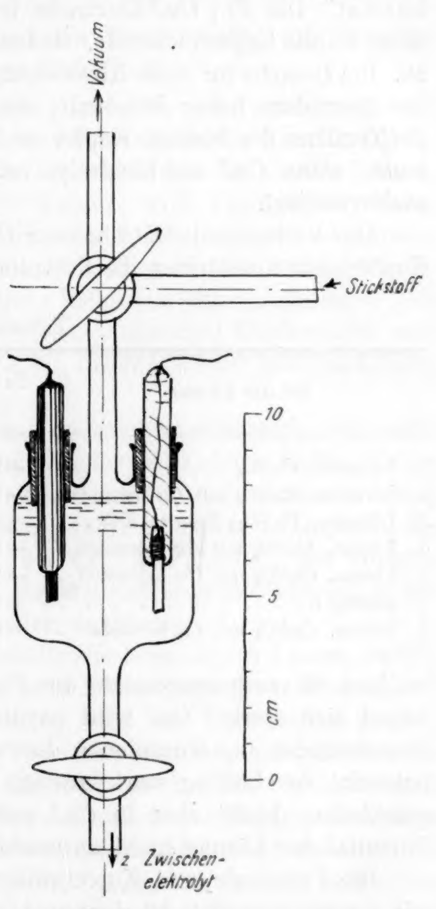


Fig. 1.

Kupferjodür. Mehrere Proben werden in ($CuSO_4$, Cu_2SO_4)-Lösung, die mit *Cu* im Gleichgewicht ist und in bezug auf $CuSO_4$ normal ist, geprüft. Zuleitung: *Cu*- und *Pt*-Draht. Zum Vergleich ist jeweils eine Kupferelektrode, sowie eine platiniert plattierte Platindrahtnetzelektrode mitgemessen. Die Elektroden enthalten durchwegs noch etwas überschüssiges Jod, was an der bräunlichen Farbe zu erkennen ist. Die umstehende Tabelle 1 enthält die Messungsdaten. Es sind die Potentialwerte, die sich nach dem Konstantwerden einstellten. Die Einstellung der Elektroden nach Wechsel des Elektrolyten erforderte immer einige Zeit, manchmal bis einige Stunden.

Die Lösungen folgten sich zeitlich in der angegebenen Reihen-

folge. Ähnliche Werte wie die $Cu \mid CuJ$-Elektrode der Tabelle ergaben auch die übrigen $Cu \mid CuJ$-Elektroden.

Man kann den mitgeteilten Daten entnehmen, dass in der Kupfersulfatlösung, die mit Kupfer im Gleichgewicht ist, die $Cu \mid CuJ$-Elektrode gegenüber der Kupferelektrode die Potentialdifferenz 0 besitzt. Die $Pt \mid CuJ$-Elektrode ist dagegen anfangs erheblich positiver, als die Kupferelektrode. Jedoch nimmt diese Differenz allmählich ab. Die Ursache für diese Abweichung kann zweierlei Art sein. Erstens ein besonders hoher Jodgehalt, der nur allmählich sinkt. Zweitens die Tendenz des Platins, Kupfer zu lösen, die aber nur ins Spiel treten kann, wenn CuJ ein Elektrolyt ist. Ich glaube, dass die erste Ursache vorliegt.

Das Verhalten in KCl-haltiger $CuSO_4$-Lösung ist interessant. Das Kupferjodür macht hier die Potentialbewegung des Kupfers nicht mit,

Tabelle 1.

Art der Lösung	Cu CuJ Volt	Pt CuJ Volt	Cu Volt	Pt Volt
1. 1/1 norm. $CuSO_4$	+ 0·086	+ 0·044	− 0·028	+ 0·040
2. 1/1 norm. $CuSO_4$ mit Cu behandelt	− 0·036	+ 0·018	− 0·036	− 0·034
3. 1/1 norm. $CuSO_4$, 2 norm. KCl	+ 0·286	+ 0·284	− 0·164	+ 0·236
4. 1 norm. $CuSO_4$ mit Cu behandelt	− 0·044	+ 0·000	− 0·044	− 0·036
5. 1 norm. $CuSO_4$ mit Cu behandelt	− 0·036	+ 0·014	− 0·036	− 0·034
6. Lösung 3	+ 0·274	+ 0·270	− 0·160	+ 0·254
7. 1 norm. $CuSO_4$ mit Cu behandelt	− 0·042	− 0·010	− 0·030	− 0·028

sondern die entgegengesetzte der Platinelektrode, sein Potential positiviert sich stark. CuJ wird oxydiert von der Lösung, da mit dem Verschwinden der Kuproionen durch Komplexbildung das Oxydationspotential der Lösung stark ansteigt (s. Pt-Elektroden). Jod wird abgeschieden, bleibt aber in CuJ gelöst, da zum freien Auftreten das Potential der Lösung nicht ausreicht.

Die Potentiale von Kupferjodür in Kupfersulfatlösung, die nicht mit Kupfer behandelt ist, bewegen sich um + 0·050 bis + 0·100 Volt, was ungefähr der Cuproionenkonzentration der gesättigten wässrigen Lösung des Kupferjodür gleich $2 \cdot 10^{-6}$ g-Ion/L. entspricht.

Kupfersulfür und Kupfersulfid.

Eines der auf S. 19 beschriebenen Cu_2S-Stäbchen wird mit Kupfer als Zuleitung in gleicher Weise wie die Kupferjodürelektrode in den-

selben Lösungen gemessen. Ferner werden in derselben Lösung zwei Kupfersulfidelektroden untersucht, eine mit *Cu*- die andere mit *Pt*-Zuleitung. Wieder wird verglichen mit Kupfer- und Platinelektroden. Die umstehende Tabelle 2 gibt einen Ausschnitt aus einer längeren Versuchsfolge.

Betrachtungen zu den Messungen an Kupfersulfür und Kupfersulfid nach Tabelle 2.

Kupfersulfür. Diese Elektrode zeigt in der mit Kupfer im Gleichgewicht befindlichen Lösung dasselbe Potential wie Kupfer selbst und wie eine platinierte Platinelektrode. In $CuSO_4$-Lösung, die nicht im Gleichgewicht ist mit Kupfer, wird Cu_2S oxydiert, sein Potential ist hier wesentlich positiver als das Kupferpotential und entspricht einem sulfidhaltigen Kupfersulfür. Bekanntlich bilden Kupfersulfür und Sulfid eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen[1]). Das oxydierte (natürlich nur in der Oberflächenschicht) Kupfersulfür wird in der mit Kupfer behandelten $CuSO_4$-Lösung wieder auf das Kupferpotential zurückgeführt.

Kupfersulfatlösung mit Chlorkalium oxydiert sehr stark, dabei geht die Oxydation so tief, dass die mit Kupfer behandelte $CuSO_4$-Lösung das Potential nicht mehr auf den Kupferwert zurückzuführen vermag. Lange Behandlung mit dieser Lösung führt zu einem Grenzwert, der etwa 150 m/Vol. positiver liegt, als das *Cu*-Potential, der übrigens übereinstimmt mit dem Potential, das die Kupfersulfidelektroden in derselben Lösung bei langem Verweilen annehmen.

Kupfersulfid. In der nicht mit Kupfer behandelten 1 norm. $CuSO_4$-Lösung zeigt Kupfersulfid ein um etwa 270 mVolt edleres Potential als Kupfer. In der Gleichgewichtslösung wird das Kupfersulfid langsam reduziert. Die Negativierung des Potentials geht wegen der chemischen Reaktion bedeutend langsamer vor sich als bei der Platinelektrode. Während aber die Platinelektrode schliesslich das Kupferpotential erreicht, bleibt das Potential des Kupfersulfids auf einem etwa 150 m/Vol. edleren Werte stehen. Auch bei langer Behandlung mit der reduzierenden Lösung ist eine weitere Negativierung nicht mehr zu erzielen. Dieselbe Erscheinung wurde ja auch bei Kupfersulfür nach der Oxydation mit KCl-haltiger Kupfersulfatlösung gefunden. Es geht daraus jedenfalls hervor, dass in der $CuSO_4$-Lösung die mit Kupfer behandelt wurde, nicht etwa eine Kupferabscheidung auf den

---

[1]) Posnjak, Allen und Mervin, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 108 (1915).

Tabelle 2.

Cu | Cu_2S, *Cu* | *CuS*, *Pt* | *CuS*.
Zimmertemperatur (16—18° C.)

Datum (1921)	Zeit	Art der Lösung	Potentiale geg. $^1/_{10}$ norm.-Elektr. (Kalomel-Elektr.)				
			Cu | Cu_2S	*Cu*	*Cu* | *CuS*	*Pt* | *CuS*	*Pt*
7. 3.	9^{00}	1 n. $CuSO_4$ m. *Cu* behand.[1]	— 0·046	— 0·048			
	9^{40}	1 n. $CuSO_4$	+ 0·010	— 0·030			
	11^{30}	„	+ 0·040	— 0·032			
	14^{50}	„	+ 0·056	— 0·032			
	15^{00}	„	+ 0·068	— 0·032			
8. 3.	11^{10}	„	+ 0·078	— 0·032			
9. 3.	11^{30}	1 n. $CuSO_4$ m. *Cu* behandelt	+ 0·050	— 0·030			
	12^{30}	„	— 0·022	— 0·044			
	16^{40}	„	— 0·038	— 0·040			
10. 3.	15^{00}	„	— 0·036	— 0·036			
	15^{00}	1 n. $CuSO_4$			+ 0·240	+ 0·240	+ 0·232
11. 3.	8^{50}	„		— 0·030	+ 0·242	+ 0·244	+ 0·240
	14^{50}	„		— 0·030	+ 0·238	+ 0·238	+ 0·238
	15^{30}	1 n. $CuSO_4$ m. *Cu* behandelt	— 0·014	— 0·032	+ 0·172	+ 0·161	+ 0·086
	17^{40}	„	— 0·018	— 0·030	+ 0·162	+ 0·144	+ 0·060
12. 3.	8^{20}	„	— 0·020	— 0·030	+ 0·166	+ 0·112	+ 0·012
	13^{20}	„	— 0·042	— 0·042	+ 0·112	+ 0·112	— 0·012
	18^{00}	„	— 0·042	— 0·042	+ 0·104	+ 0·104	— 0·036
14. 3.	8^{30}	„	— 0·038	— 0·038	+ 0·108	+ 0·108	— 0·038
16. 3.	16^{00}	„	— 0·020	— 0·040	+ 0·106	+ 0·106	— 0·012
18. 3.	8^{50}	„	— 0·042	— 0·040	+ 0·112	+ 0·112	— 0·040
21. 3.	8^{30}	„	— 0·038	— 0·038	+ 0·112	+ 0·110	— 0·038
24. 3.	9^{00}	„	— 0·042	— 0·036	+ 0·110	+ 0·110	— 0·036
	10^{00}	1 n. $CuSO_4$ 2 n. *KCl*	+ 0·176	— 0·166	+ 0·222	+ 0·226	+ 0·286
	11^{30}	„	+ 0·184	— 0·162	+ 0·248	+ 0·244	+ 0·260
	15^{50}	„	+ 0·196	— 0·164	+ 0·236	+ 0·236	+ 0·236
	16^{20}	1 n. $CuSO_4$ m. *Cu* behandelt	+ 0·172	— 0·036	+ 0·218	+ 0·208	+ 0·154
	17^{30}	„	+ 0·160	— 0·038	+ 0·202	+ 0·186	+ 0·124
26. 3.	10^{50}	„	+ 0·136	— 0·034	+ 0·126	+ 0·120	+ 0·002
	11^{10}	„	+ 0·132	— 0·044	+ 0·120	+ 0·112	— 0·014
	17^{20}	„	+ 0·132	— 0·044	+ 0·116	+ 0·116	— 0·036
29. 3.	8^{30}	„	+ 0·130	— 0·032	+ 0·114	+ 0·114	— 0·032
	17^{50}	„	+ 0·130	— 0·042	+ 0·112		— 0·040
1. 4.	12^{00}	„	+ 0·124	— 0·034	+ 0·112		— 0·036

[1]) Auf S. 21 ist die Art und Weise, wie diese Behandlung vorgenommen wird, mitgeteilt.

Elektroden stattgefunden hat, was beim Cu_2S die Gleichheit des Potentials mit dem des Kupfers etwa hätte vortäuschen können. In beiden Fällen gibt es für den erreichten Grenzwert nur eine Erklärung: unter dem reduzierendem Einfluss der Lösung hat sich oberflächlich eine Schicht von völlig reinem Kupfersulfür gebildet, die nur elektrolytisch leitet, oder dann wenn gemischt, jedenfalls mit sehr kleiner metallischer Komponente. Würde diese Grenzschicht nämlich metallisch leiten, so müsste das Kupro-Kuprigleichgewichtspotential wie an der Platinelektrode erreicht werden. Aus reinem Kupfersulfür muss aber die Grenzschicht bestehen, denn erst hier hört die Reduktionswirkung der Lösung auf. Das beweist der Umstand (s. Tabelle 2 oben), dass eine schwächer oxydierte Kupfersulfürelektrode wieder völlig bis auf das Potential des Kupfers herunterreduziert werden kann.

Das Verhalten der Kupfersulfürelektrode ist demnach folgendes: durch die $CuSO_4$-KCl-Lösung wird eine oberflächliche Schicht in CuS verwandelt oder doch stark an ihm angereichert[1]). In der mit Kupfer behandelten Kupfersulfatlösung wird eine äusserliche Schicht in reines nur oder fast nur elektrolytisch leitendes Kupfersulfür verwandelt. Der darunterliegende Kern leitet noch relativ gut metallisch wegen seines Gehaltes an CuS. Wir haben demnach folgende Kette:

Cu	Cu_2S mit wenig CuS fest	CuS fest	Cu_2S rein fest	$CuSO_4$ Cu_2SO_4 Lösung	Pt Cu
Metallische Leitung			Elektrolytische Leitung		

Bei Kupfersulfid haben wir statt der ersten zwei Schichten die Kupfersulfidschicht allein. Das erhaltene Grenzpotential ist offenbar dasjenige einer Übergangsschicht von Kupfersulfid zu Kupfersulfür.

Über die ev. gemischte Leitung des Kupfersulfürs und seine Potentiale.

Es wurde bereits auf S. 8 die Frage gestreift, ob bei einer Kombination:

$$Me \underset{\varepsilon_1}{|} MeAn \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung mit } Me\text{-Ion},$$

[1]) Man kann Cu_2S-Pulver mit Kupferchlorid-Kaliumchloridlösung fast quantitativ in Kupfersulfid überführen, indem die zweite Reaktionsstufe: Zerlegung in Cu und S sehr langsam geht.

wo *MeAn* eine metallisch leitende Verbindung bedeute, die Potentialdifferenz gegen die Lösung sich zerspalte in zwei an den Phasengrenzen:

$$Me \underset{\varepsilon_1}{|} MeAn \text{ bzw. } MeAn \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung}$$

lokalisierte Potentialsprünge, wie das der Fall ist, wenn *MeAn* ein Elektrolyt ist, oder ob $\varepsilon_1 = 0$ und die ganze Potentialdifferenz wie bei einer einheitlichen Metallelektrode nur an der Grenze Metall — Lösung ihren Sitz habe.

Eine Beobachtung am Kupfersulfür gibt Anlass, dieser Frage hier näher zu treten. Es folgt nämlich das Kupfersulfürpotential dem Kupfer auch über das richtige Kupferpotential hinaus (— 0·031 Volt geg. $^1/_{10}$ Normalelektrode), wenn die Lösung an Kuproionen etwas übersättigt ist. Es scheint demnach an der Kupfersulfürelektrode auch das Kupro-Kupripotential zur Entwicklung zu kommen. Man hat demnach an die Möglichkeit gemischter Leitung zu denken, derart aber, dass die metallische Komponente nur sehr klein ist, so dass die Abänderung der Potentialverhältnisse gegenüber denjenigen, die bei rein elektrolytischer Leitung sich zeigen würde, nicht bedeutend ist. Die Frage der Potentiale gemischter Leiter ist eine wichtige, sie muss jedoch den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden. Nur folgendes mag im Zusammenhang mit den vorangehenden Messungen bemerkt werden.

Während die elektromotorischen Kräfte zwischen eigentlichen Metallen von hoher Leitfähigkeit jedenfalls sehr gering sind, muss man offenbar zulassen, dass die Kräfte von Metallen oder gut metallisch leitenden Verbindungen gegen gemischte Leiter kleiner metallischer Komponente von ähnlicher Grösse sind, wie die gegen vollkommene Elektrolyte. Damit an einer Berührungsfläche eines vollkommenen Metalls (oder Verbindung von guter metallischer Leitung) und einem gemischten Leiter Gleichgewicht herrscht, muss jedenfalls dem elektrolytischen Potentialsprung ein genau gleicher elektronischer gegenüberstehen; denn würden die Elektronen die Phasengrenze frei passieren können, so würde ein innerer Kurzschluss der elektrolytischen Doppelschicht, d. h. eine dauernde Entladung derselben eintreten, was aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist. Da gemischte Leiter mit kleiner metallischer Leitfähigkeit Konzentrationen an freien Elektronen besitzen, die um viele Zehnerpotenzen kleiner sind, als bei den Metallen, so können die Kontaktpotentialdifferenzen[1]) gegen Metalle

[1]) Über Kontaktpotentialdifferenz siehe z. B. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 87 u. ff.

ganz gut von der Grössenordnung der elektrolytischen Phasengrenzkräfte werden.

Wenn nach dem Vorstehenden die Elektronen- mit der Ionenpotentialdifferenz so eng zusammenhängt, ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, wenn man den gemischten Leiter mit einem Metall kombiniert, das nicht als Ion in ihm vorkommt. Das Elektronenpotential kann dann wohl definiert sein, nicht dagegen das Ionenpotential und ihr Gleichgewicht wird fraglich. Es müsste dann immer eine Reaktion eintreten bei der Berührung beider Leiter, die auch das Ionenpotential zu einem bestimmten machte.

So viel kann jedenfalls behauptet werden, dass die Potentialverhältnisse bei einem gemischten Leiter mit sehr kleiner metallischer Leitkomponente nicht stark geändert sein können gegenüber denen, die wir finden würden, wenn der betreffende Stoff ein reiner Elektrolyt wäre. Er wird eine deutliche Entwicklung des Potentialsprunges ε_1 zeigen. Der Potentialsprung ε_2 gegen die Lösung wird etwas metallisch sein, also bis zu einem gewissen Grade ein Ionenumladungspotential z. B. $\frac{Cu^{\cdot}}{Cu^{\cdot\cdot}}$ annehmen können. Dieses wird aber entsprechend der kleinen Elektronenkonzentration nicht dieselben Werte haben wie an rein metallischer Grenzfläche, sondern wird nur den elektrolytischen Potentialsprung etwas abändern können. Die beiden Potentialreaktionen müssen sich jedenfalls in irgendeiner Weise ins Gleichgewicht setzen, wie das im einzelnen Fall geschieht, können nur besondere Versuche zeigen.

In unserem Fall des reinen Kupfersulfürs müsste lediglich ein Kuproionenpotential gefunden werden, wenn es ein vollkommener Elektrolyt wäre. Wir sehen aber, dass es auch ein Kupro-Kupripotential annehmen kann. Das verlangt das Vorhandensein einer kleinen metallischen Leitfähigkeit, denn gross darf sie nicht sein, wie schon auf S. 25 bemerkt, weil sonst jenes Grenzpotential sich unmöglich einstellen könnte, sondern in der Kupfersulfatlösung, die mit Kupfer im Gleichgewicht ist, immer das Kupferpotential, d. h. hier das wahre Kupro-Kupripotential erhalten werden müsste.

Fortsetzung der Betrachtung über die Kupfersulfidpotentiale.

Bemerkenswert am Verhalten des Kupfersulfids ist ferner noch, dass

$$Cu \mid CuS \quad \text{und} \quad Pt \mid CuS$$

in ihrem Potential vollständig übereinstimmen, was nur möglich ist, wenn CuS metallisches Leitvermögen besitzt.

An dem metallisch leitenden Kupfersulfid muss sich aber immer das Kupri-Kupropotential einstellen, genau wie an einer Platinelektrode. Vermag nun das reine Kupfersulfid Ionen zu bilden, so können nicht nur Kupriionen gebildet werden, sondern es muss auch ein Vermögen zur Bildung von Kuproionen vorliegen, damit das Kupro-Kupripotential nicht in Widerspruch zum Ionenbildungsvermögen tritt, d. h. aber, das gebundene Kupfer muss sich verhalten, wie das Kupfer selbst, nur ist sein Lösungsdruck verändert. Man kann natürlich einwenden, dass das gebundene Kupfer in dem Cu_2S oder CuS bzw. in ihren Mischkristallen kein Ionenbildungsvermögen haben, sondern dass lediglich das Umwandlungspotential der beiden Ionen wie an einer indifferenten Elektrode gemessen werde. Demgegenüber weise ich darauf hin, dass die $\frac{Cu_2S}{CuS}$-Elektrode keineswegs indifferent ist, sie nimmt vielmehr mit ihrem Kupfergehalt an der Potentialeinstellung teil: sie gibt Kupfer ab bei oxydierender Einwirkung (z. B. $CuSO_4$-, KCl-Lösung), sie nimmt Cu auf bei reduzierender Einwirkung ($CuSO_4$, Cu_2SO_4-Lösung). Ausserdem kann man den obigen Einwand auch für eine Kupferelektrode machen. Wir haben an ihr auch nur Kupro-Kupripotentiale, und es genügt völlig eine Reaktion der Kupriionen mit den Kupferatomen um die Reihe der Gleichgewichtspotentiale zu bekommen, die wir an einer Kupferelektrode messen können. Da das Kupfer in diesem Falle von konstanter aktiver Masse ist, so erhalten wir im Felde der Kupro-Kuprikonzentrationen die bekannte, durch die Gleichung $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = \text{konst.}$ gegebene Kurve sämtlicher am metallischen Kupfer vorkommenden Elektrolytzusammensetzungen. Infolge der veränderlichen aktiven Masse des gebundenen Kupfers in den Kupfersulfid-Sulfürgemischen können diese Elektroden mit allen Kupro-Kuprikonzentrationen links von der eben erwähnten Kurve ins Gleichgewicht treten, Kuprokonzentrationen als Abszissen, Kuprikonzentrationen als Ordinaten genommen.

In den Kupfersulfür-Sulfidelektroden finden wir somit das Verhalten der Kupferelektrode und der Platinelektrode vereinigt. Die Elektroden nehmen in der Kupro-Kuprilösung immer dasselbe Potential an, wie bei der Platinelektrode. Dieses muss aber auch immer zugleich als ein Kupferpotential aufgefasst werden, denn die Elektrode ist auch hinsichtlich ihres aktiven Kupfergehalts mit der Lösung im Gleichgewicht. Erst wenn das Potential der Lösung so hoch steigt, dass die Grenze der Schwefelbindungskraft des Kupfers überschritten

wird, vermag die Kupfersulfidelektrode der Platinelektrode nicht mehr zu folgen, weil sie unter Bildung von Kuproionen und freiem Schwefel zerfällt. Der Versuch zeigt allerdings diesen Zerfall nicht. In einer an KCl und $CuCl_2$ zugleich gesättigten Lösung steigt das Potential am Platin bis auf + 0·500 Volt bei sofortiger Einstellung. Ebenso hoch jedoch erst nach vielen Stunden steigt das Potential der Kupfersulfidelektrode. Bis etwa + 0·42 Volt folgt die CuS-Elektrode ziemlich rasch der Platinelektrode, dann aber beginnt ein sehr langsames Steigen des Potentials und selbst nach 48 Stunden ist die Kupfersulfidelektrode noch um etwa 20 mVolt unedler als Platin. Jene langsame Einstellung der Kupfersulfidelektroden deutet jedenfalls auf Reaktion mit der Lösung. Da nun aber die Elektrode schon vorher völlig reines Kupfersulfid war, so wird von der relativ rasch erreichten Potentialstufe an, die dem reinen Kupfersulfid entsprechen dürfte, eine fortschreitende Entkupferung des Kupfersulfids vor sich gehen, nur bleibt das Potential nicht konstant wie erwartet, sondern positiviert sich, offenbar weil der Schwefel nicht frei wird, sondern sich in die Oberfläche einlagert und so auf die Kupferkomponente verdrängend wirkt.

Zusammenfassend:

Kupfersulfür hat, wie erwartet, in einer Lösung, die mit Kupfer im Gleichgewicht ist, dasselbe Potential, wie Kupfermetall selbst. In höher oxydierten Lösungen nimmt es Kupfersulfid auf, indem es Kupfer verliert, also seinen Schwefelgehalt vergrössert. Diese Kupfersulfür-Sulfidgemische haben mit Platin gleiches Potential in einer Kupro-Kuprilösung. In ihnen erscheint die aktive Masse des gebundenen Kupfers gegenüber dem freien Kupfer vermindert, was eine Änderung des Normalpotentials nach sich zieht. So ist es möglich, dass diese Elektroden zugleich Kupro-Kupripotentiale und Kupferpotentiale annehmen können.

Bleisulfid.

Potentiale gegen Bleinitrat-Chlorid-Sulfatlösung.

Die Verhältnisse liegen hier einfacher als bei den vorstehenden untersuchten Kupferverbindungen, weil ein höheres Sulfid fehlt. Untersuchungsobjekte waren Kristalle von natürlichem Bleiglanz, Stücke von umgeschmolzenem Bleiglanz, im Schwefeldampf behandelte Bleiglanzkristalle und künstliches Bleisulfid erhalten durch Schwefeln von auf einem Platindraht elektrolytisch niedergeschlagenem Blei. Für die

Messung wurden die Bleiglanzstücke an dünnen Platindrähten befestigt. In einigen Fällen wurde diese Zuleitung mit Paraffin oder Picein isoliert, in andern Fällen war der Platinaufhängedraht mit der Lösung in Berührung. Es zeigte sich kein Unterschied. Bei diesen Messungen war die Luft nicht ausgeschlossen.

Diese PbS-Materialien gaben mit Ausnahme des umgeschmolzenen Bleiganzes in 1 norm. $PbNO_3$, ziemlich wechselnde Werte von -100 bis $+100$ mVolt gegen $^1/_{10}$ Normalelektrode. Während die Bleielektrode selbst in der verwendeten Lösung folgendes Potential gab: -0.490 Volt, ein Wert, der mit den bekannten bis auf einige mVolt übereinstimmt. Nur der umgeschmolzene Bleiglanz gab genau denselben Wert, wie Blei selbst. Es scheint demnach, dass das metallisch leitende Bleisulfid nicht allgemein gleiches Potential mit Bleimetall gegen Bleisalzlösung besitzt.

G. Tammann[1] hat gefunden, dass natürlicher Bleiglanz hinsichtlich seiner Potentialverhältnisse sich anders verhalte, als durch Fällen und Schmelzen gewonnenes künstliches Bleisulfid. Letzteres gab ihm in einer Bleisalzlösung gegen eine Bleielektrode eine kleine Spannungsdifferenz, während der natürliche Bleiganz etwa 0·44 Volt positiver war als Blei (das sind etwa -0.050 Volt gegen $^1/_{10}$ Normalelektrode). Er glaubt, dass in dem letzteren Fall der Austausch der Bleiionen des Bleisulfidgitters gegen Wasserstoffionen eingetreten sei und nennt dementsprechend die oben gefundene Spannung, die Wasserstoffspannung des Bleisulfids. Dieser Austausch soll ganz analog sein dem auch sonst zwischen den Bleionen des PbS und edleren Ionen beispielsweise Silberionen eintretenden. Tammann vertritt demnach die Ansicht, dass Bleisulfid aus Ionen aufgebaut ist. Seine Ausführungen betreffend die Wasserstoffspannung, sind jedoch schwer zu verstehen. Wenn Wasserstoffionen den Platz wechseln, so entsteht offenbar nicht eine Wasserstoff- sondern eine Schwefelwasserstoffbeladung. Das wäre aber eine einfache Hydrolyse des PbS, die auch tatsächlich vorhanden ist.

Die von mir verfolgten Absichten verlangten ein näheres Eingehen auf den Fall des Bleisulfids, da hier ein Nichtübereinstimmen der Potentiale mit denen des zugrunde liegenden Metalles festgestellt wurde. Das Tammannsche aktive Material, das die Bleispannung zeigte, war umgeschmolzenes künstliches Bleisulfid. Mein aktives Material war umgeschmolzener natürlicher Bleiglanz. Dass diese Proben das Pb-Potential zeigen, liegt demnach nicht so sehr an der Reinheit, sondern

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 149 (1920).

anscheinend am Umschmelzen. Es wäre zu vermuten, dass in beiden Fällen eine geringe Reduktion zu Blei eingetreten ist. Es könnten sich etwa kleine Mengen Bleioxyd gebildet haben (bei nicht völligem Ausschluss von Luft) die mit dem *PbS* in bekannter Weise unter Bildung von Blei reagieren konnten. Es hätte sich somit beim Erstarren eine kleine Menge eines aus reinem Blei bestehenden Eutecktikums (siehe das Zustandsdiagramm *Pb*, *PbS*) bilden können. Die Bestätigung für diese Vermutung schien mir darin zu liegen, dass ein aktives umgeschmolzenes Bleiglanzstück durch mehrstündiges Erhitzen in Schwefeldampf seine Aktivität völlig einbüsste. Sein Potential in 1 norm. KCl $PbCl_2$ war + 0·060 Volt gegen — 0·590 Volt für *Pb*. Nach Abkratzen der Oberflächenschicht kamen Werte von — 0·290 Volt, die nach etwa 18 Stunden zurückgingen auf — 0·030 Volt.

Nun wissen wir freilich nichts Sicheres über die Löslichkeit von Schwefel in festem Bleisulfid. Wenn sie vorhanden wäre, so könnte die Inaktivierung auch auf die Schwefelaufnahme zurückgeführt werden. Die umgeschmolzenen Proben hätten dann möglicherweise doch ihre natürliche Aktivität besessen, d. h. diese wäre nicht verursacht durch einen beim Umschmelzen entstandenen kleinen Bleigehalt.

Es gelang mir in der Folge ein Aktivierungsverfahren zu finden, das passive Bleiglanzproben, auch besonders geschwefelte, bei denen der Verdacht auf Gehalt an metallischem Blei nicht vorliegen konnte, aktiv machte, derart, dass sie mit den Bleielektroden völlige Übereinstimmung des Potentials zeigten. Dies erreicht man durch Behandeln der Bleiglanzstücke in Natriumsulfidlösungen. Ich verwandte hierzu 2 norm. Na_2S und an Schwefel gesättigte 2 norm. Na_2S. Die Aktivierungswirkung der einfachen Sulfidlösung ist viel kräftiger, als die der Polysulfidlösung. Es scheint, dass die letztere überhaupt nicht vollkommen zu aktivieren vermag. Eine gewisse Negativierung des Potentials passiver Bleiglanzproben wird durch die Polysulfidlösung zwar immer bewirkt, sofern die Einwirkung nicht zu lange dauert. Bei länger dauernder Einwirkung der schwefelgesättigten Na_2S-Lösung — etwa mehrere Tage — stellt sich dagegen eine deutliche Entaktivierung der Elektrode ein. Bringt man eine solche Elektrode, nachdem sie durch Spülen in Wasser von der Polysulfidlösung befreit ist und ausserdem mehrere Stunden in Bleisalzlösung gestanden hat, in 2 norm. Na_2S, so bilden sich in der Umgebung der Elektrode gelbe Schlieren (die Na_2S-Lösung ist an sich völlig farblos), ein Zeichen, dass der Elektrode Schwefel entzogen wird. Es deutet das darauf hin, dass Bleisulfid in der Polysulfidlösung Schwefel aufgenommen hat, sei es durch blosse

Adsorption an oder in der Oberfläche, sei es durch Bildung einer festen Lösung.

Die 2 norm. Na_2S führt in der Regel schon nach wenigen Minuten dauernder Einwirkung zu voller Aktivität. Die Behandlung erfordert aber gewisse Vorsichtsmassregeln, damit nicht durch Abscheidung von metallischem Blei auf der PbS-Elektrode die Aktivität nur vorgetäuscht wird. Bringt man nämlich die von der Natriumsulfidlösung noch benetzte Elektrode, die gegen diese Lösung ein Potential von — 0·86 Volt zeigt, etwa in eine 1 norm. $PbNO_3$-Lösung, wo die Bleiabscheidungsspannung nur — 0·49 Volt beträgt (gegen $^1/_{10}$ Normalelektrode), so kann es zur Bleiabscheidung kommen, wenn die Bildung des Bleisulfids nicht ganz gleichmässig vor sich geht. Ich habe diesen Vorgang an Bleiglanzelektroden selbst nicht beobachten können, dagegen bei einem ganz analogen Versuch mit Silbernitratlösung. An einer mit Na_2S benetzten Platindrahtelektrode wuchsen grosse Silberbüschel, als sie in eine $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung gebracht wurde.

Die Aktivierung ist daher so auszuführen, dass man die von Na_2S benetzte Elektrode in eine ganz verdünnte Natriumsulfidlösung bringt, ihr Potential hierbei verfolgt und die Spülung so lange fortsetzt, bis das Potential unter den Wert gesunken ist, den die Elektrode in der Bleisalzlösung annehmen soll. Das Potential ist dann anfangs etwas positiver, als das der Bleivergleichselektrode, es negativiert sich aber im Verlauf einiger Minuten bis zum Bleipotential. Folgende Werte wurden beispielsweise gefunden:

Tabelle 3.

Lösung	PbS Volt	Pb Volt	Pb[1] Volt
1 norm. Na_2SO_4, $PbSO_4$ fest	— 0·640	— 0·645	— 0·635
1 norm. KCl, $PbCl_2$ fest	— 0·594	— 0·590	— 0·585
1 norm. $PbNO_3$	— 0·494	— 0·494	— 0·490

Diese Versuche wurden vielfach variiert immer mit dem gleichen Ergebnis, dass PbS gegen eine Bleisalzlösung dasselbe Potential zeigt, wie Pb. Den aktivierten Elektroden lassen sich auch kleine Ströme von etwa 1 m/Amp. entnehmen für kurze Zeit, ohne dass die Elektrode ihre Aktivität verliert. Sie polarisieren sich zwar stark dabei, kehren aber wieder auf das Pb-Potential zurück.

[1] Pb Werte nach Potentialsammlung Abegg, Auerbach, Luther.

Die in der oben geschilderten Weise erzielte Aktivierung hält übrigens nicht dauernd an. Manchmal beginnt der Abfall der Spannung schon wenige Minuten nach der Aktivierung, manchmal dauert es auch Stunden. Am schnellsten inaktivieren saure Lösungen. Bringt man die Elektroden hierauf in neutrale Lösungen zurück, so erholen sie sich häufig wieder bis zur vollen Aktivität. Temperaturerhöhung setzt die Aktivität ebenfalls stark herab. Dagegen wirken $NaOH$ und konzentrierte HCl aktivierend, wenn sie auch nicht imstande sind, eine passiv gewordene Elektrode bis auf das Pb-Potential zu bringen.

Es ist sehr bemerkenswert, dass auch das Potential des passivierten PbS von der Bleiionenkonzentration abhängig ist und zwar ungefähr in demselben Masse wie das Potential des Bleis selber. Die folgende Tabelle 4 zeigt dies:

Tabelle 4.

Lösung	Pb Volt	Differenz Volt	PbS Volt	Differenz Volt
1 norm. $PbNO_3$	— 0·490		— 0·180	
		0·104		0·066
1 norm. KCl, $PbCl_2$ fest	— 0·594		— 0·246	
		0·104		0·106
1 norm. $PbNO_3$	— 0·490		— 0·160	

Man darf daraus entnehmen, dass die gemessenen Potentiale am Bleisulfid im passivierten Zustand immer noch Bleipotentiale sind, nur ist der Lösungsdruck des Bleis ein viel kleinerer, als im aktiven PbS bzw. im metallischen Blei. Diese Feststellung erscheint wichtig im Hinblick auf die Auffassung der später zu besprechenden Potentiale des Bleisulfids in Natriumsulfidlösungen.

Die Ursachen der Passivierung des Bleisulfids.

Die stark aktivierende Wirkung der Schwefelionen, die merkliche Wirkung der Hydroxylionen und die gegensätzliche Wirkung der Wasserstoffionen deutet darauf hin, dass es die hydrolytische Spaltung des Bleisulfids ist, die für die Passivierung verantwortlich ist, besonders die Passivierung aktiv gewesener Elektronen. Ob auch eine Mitwirkung von freiem Schwefel stattfindet, der durch Oxydation der H_2S-Beladung (die Luft ist bei den Versuchen nicht ausgeschlossen) sich bilden und in die Oberfläche einlagern könnten, ist fraglich, erscheint mir aber wahrscheinlich. Es gibt sicher auch eine Passivierung durch Schwefelaufnahme, denn aktive Bleiglanzstücke können durch

Behandeln im Schwefeldampf passiviert werden. Sie zeigen sich auch, ebenso wie der natürliche Bleiglanz, sofort nach Eintauchen in die Bleisalzlösung passiv, während die Passivierung durch Hydrolyse immerhin einige Zeit zur Ausbildung brauchen muss.

Die Wirkung der Na_2S-Lösung dürfte die sein, eine Oberfläche von völlig reinem Bleisulfid zu schaffen, indem einerseits die Hydrolyse rückgängig gemacht, andererseits in der Oberfläche gelöster oder eventuell adsorbierter Schwefel herausgelöst wird.

Man könnte vermuten, dass wegen der beträchtlichen Affinität der Polysulfidbildung die Na_2S das Bleisulfid zu Blei zu reduzieren vermöchte, und dass hierauf die aktivierende Wirkung der schwefelfreien Natriumsulfidlösung beruhe. Es würde das bedeuten, dass PbS in dieser Lösung nicht stabil ist. Dieser Einwand ist jedoch hinfällig, denn es bedürfte nach den Löslichkeitsverhältnissen des Bleisulfids einer Natriumsulfidlösung vom Reduktionspotential — 1·3 Volt ($^1/_{10}$ Normalelektrode) um die Stabilitätsgrenze zu erreichen, während unsere 2 norm. Na_2S nur ein Potential von — 0·86 Volt an Platinelektrode gemessen zeigt; siehe S. 37 und 46.

Die Natur der Bleisulfidpotentiale.

(Vgl. die Betrachtung von S. 16.)

Die Messung ergibt auch hier wie früher bei den Kupferverbindungen nicht eigentlich die Gleichheit der Potentiale der PbS und Pb gegen die Lösung, sondern nur das Fehlen einer mit unserer Messeinrichtung messbaren Potentialdifferenz beider Elektroden. Die beiden Potentiale könnten voneinander abweichen und ihre Differenz wäre dann kompensiert durch einen Potentialsprung zwischen PbS und Pb. Bei der guten metallischen Leitfähigkeit des PbS ist anzunehmen, dass der elektronische Potentialsprung klein ist, also müsste es auch der eventuelle elektrolytische Potentialsprung sein, damit an jener Phasengrenze Gleichgewicht besteht. Dann müssen aber in der Kette:

$$Pb \underset{\varepsilon_1}{|} PbS \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung} \underset{\varepsilon_3}{|} Pb$$

von der EK. Null die Potentialsprünge ε_2 und ε_3 nahe übereinstimmen. Es ist jedoch schwer zu verstehen, dass das Pb-gebunden und das Pb-frei denselben Lösungsdruck haben sollten. Es müsste in der Oberfläche eine Dissoziation des PbS in Pb und S vorhanden sein und ausserdem der Schwefel durch einen Vorgang auf so niedrige Konzentration gebracht sein, dass freies Blei daneben bestehen könnte. Als

ein solcher Vorgang käme in Betracht die Lösung des Schwefels durch die angrenzende Bleisalzlösung, die zunächst völlig frei von Schwefel ist.

Silbersulfid.

Gemessen wurden die Einzelelektroden der Kette:

$Ag \mid Ag_2S \mid {}^1/_{10}$ norm. $AgNO_3 \mid Ag$
gegen ${}^1/_{10}$ Normalelektrode.

Zu diesen Messungen wurden die Ag_2S-Stäbchen verwendet, deren Herstellung auf S. 19 beschrieben ist. Zuleitung war dünner, dicht auf das Stäbchen aufgewickelter Silberdraht, der sorgfältig gegen die Lösung durch Paraffin isoliert wurde. Die verwendeten Stäbchen hatten sehr geringe Leitfähigkeit: $< 10^{-4} \Omega^{-1}$.

Es ergaben sich folgende Potentiale:

Tabelle 5.

Lösung	$Ag \mid Ag_2S$ Volt	Ag Volt
${}^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$	+ 0·400	+ 0·400
1 norm. KCl, $AgCl$ fest . .	− 0·108	− 0·120

Bei Wechsel der Lösungen ändert sich das Potential der Lösungen fast momentan. Es sind demnach die an $Ag \mid Ag_2S$ gemessenen Potentiale nicht etwa solche, die an der Ag-Zuleitung infolge Undichtigkeit der Paraffinisolation zustande gekommen wären. In diesem Falle müsste der Austausch der Lösungen sehr langsam erfolgen und damit auch die Potentialeinstellung eine verlangsamte sein.

Es ergibt sich somit, dass die $Ag \mid Ag_2S$-Elektrode gegen die Ag-Elektrode die Spannung Null besitzt. Dabei gehört Ag_2S nach Tubandt und Mitarbeitern[1]) zu den gemischten Leitern.

Die Messungen des vorliegenden Abschnittes A. S. 20—35 zeigen, wenn auch das untersuchte Material noch etwas gering ist, dass die von Haber (siehe S. 14) für Elektroden von Elektrolytcharakter gefundene Beziehung zwischen ihren Potentialen und denjenigen der metallischen Komponente gegen eine Lösung, die dieses Metall als Ion enthält, auch für metallisch leitende und gemischt leitende Verbindungen gültig ist, Stabilität der Verbindung gegen die Lösung und gegen die reine metallische Komponente vorausgesetzt.

---

[1]) C. Tubandt, S. Eggert, G. Schippe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 1 (1921).

B. Potentialmessungen an PbS, CuS, Cu_2S, Ag_2S, FeS in Natriumsulfid und Natriumpolysulfidlösung.

Durch diese Messungen sollten die Ausführungen B. auf S. 18 überprüft werden. Es wurde dort gesagt, dass metallisch leitende Verbindungen in einer Lösung, die ihren negativen Bestandteil als Ion und in freier Form gelöst, enthalte, gegen eine Platinelektrode in derselben Lösung keine Potentialdifferenz haben dürfe, sondern wie eine indifferente Elektrode das Potential des gelösten Metalloids annehmen müsse. Mit diesem Potential hätten dann auch die Potentiale des gebundenen Metalls wie des gebundenen Metalloids übereinzustimmen. Voraussetzung ist, wie schon ausgeführt, dass die Verbindung gegen die Lösung stabil sei, das schliesst für unsern Fall der Metallsulfide in sich, dass sie auch gegen Schwefel von der Konzentration, den dieser in der Natriumsulfid- bzw. Polysulfidlösung besitzt, stabil sei. Von vornherein scheint nur das PbS eine solche Stabilität gegen die Lösung in weiten Grenzen zu besitzen, während Cu_2S und FeS gegen die schwefelgesättigte Polysulfidlösung sicher nicht beständig, CuS gegen sehr schwefelarme Natriumsulfidlösung wahrscheinlich nicht beständig ist. Im Falle des Kupfersulfids und Kupfersulfürs wissen wir ja bereits aus den Untersuchungen des Abschnittes A. S. 22ff., dass eine kontinuierliche Veränderlichkeit des S-Gehaltes bzw. Cu-Gehaltes vorliegt. Es wird somit für jede Zusammensetzung der Lösung eine Zusammensetzung der CuS-, Cu_2S-Elektrode geben, die mit dem Schwefelgehalt der Lösung im Gleichgewicht ist, wie bei der Messung in Abschnitt A. immer Gleichgewicht der Elektrode hinsichtlich des Kupfergehalts mit der Kupro-Kupri-Lösung, die nichts anderes, als eine im allgemeinen nicht gesättigte Lösung von Kupfer darstellt, sich einstellte.

Zum Vergleich mit der Verbindung werden auch Messungen an den zugehörigen Metallen, ferner an einer Platinelektrode in derselben Lösung ausgeführt. Bezüglich der verwendeten Elektroden verweise ich auf S. 19 und 20.

Die Lösungen.

2 norm. Na_2S. Molare Lösung von Kahlbaumschen Präparat „zur Analyse“. Die Vorratslösung wird gut verschlossen aufbewahrt, jedoch wird auf Ausschluss der Luft verzichtet, da bei der gewählten hohen Konzentration die Veränderung durch Oxydation sehr gering ist.

2 norm. Na_2S mit S gesättigt. Molare Na_2S-Lösung wird mit S gesättigt.

Über die Eigenschaften dieser Lösungen vergleiche F. Küster[1]), J. Knox[2]).

Die Messungen erfolgen bei Zimmertemperatur ohne Ausschluss der Luft. Die Lösungen werden mit den bezüglichen Verbindungen gesättigt. Die Elektroden werden gegen $^1/_{10}$ Normalelektrode gemessen.

Bleisulfid.

Zur Messung dient Bleiganz mit Platin als Zuleitung. Der Bleiglanzkristall ist bis auf einige Flächen mit Paraffin umhüllt und ebenso ist die Zuleitung mit Paraffin vollständig isoliert.

a) Messung gegen 2 norm. Na_2S.

Es ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle 6.

Datum 1921	Zeit	*Pb* Volt	*PbS* Volt	*Pt* Volt	Bemerkungen
9. 4.	10^{00}	— 0·862	— 0·860	— 0·868	Die Elektroden bleiben dauernd eingetaucht
—.	11^{00}	— 0·862	— 0·860	— 0·866	
11. 4.	9^{50}	— 0·864	— 0·864	— 0·872	
14. 4.	12^{00}	— 0·864	— 0·864	— 0·870	

Die Tabelle zeigt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der *PbS*- und der *Pt*-Elektrode. Merkwürdig ist, dass auch die *Pb*-Elektrode dasselbe Potential zeigt.

Knox[3]) findet für die Kette:

$$Pb \mid {}^1/_{10}\,\text{norm. } Na_2S \mid 1\,\text{norm. } KCl \;\; Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

— 0·773 Volt auf unsere Verhältnisse umgerechnet etwa — 0·881 Volt was unseren Werten ziemlich nahe liegt.

Die Messung zeigt übrigens auch die Stabilität des *PbS* in der 2 norm. Na_2S-Lösung. Wäre es nämlich instabil, so würde von der Lösung Schwefel aufgenommen, in der Umgebung der Elektrode würde so eine höhere Schwefelkonzentration zustande kommen, die sich in einer Positivierung des Potentials bemerklich machen müsste.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 431 (1905); **43**, 53 (1905).

[2]) A. a. O.

[3]) A. a. O.

b) Messung in 2 norm. Na_2S mit Schwefel gesättigt ($= Na_2S_x$).

Nach Küster[1] ist in dieser Lösung der Index $x = 4{\cdot}67$. Das Potential dieser Lösung an Platin findet Küster daselbst zu — 0·609 Vol. gegen 1 Normalelektrode. Für unsere $^1/_{10}$ Normalelektrode wären das — 0·663 Volt. Folgende Zahlen werden erhalten:

Tabelle 7.

Datum 1921	*Pb* Volt	*PbS* Volt	*Pt* Volt
11. 4.	— 0·668	— 0·665	— 0·666
12. 4.	— 0·666	— 0·668	— 0.668
16. 4.	— 0·672	— 0·670	— 0·670

Die Daten beziehen sich auf ein und dieselbe Lösung, deren Veränderlichkeit ist, wie man sieht, gering. Die Übereinstimmung der Potentiale untereinander ist wieder vollkommen, aber auch mit dem Küsterschen Wert ist die Übereinstimmung befriedigend. Bemerkenswert ist auch hier wieder die Übereinstimmung der Bleielektrode mit *PbS* und *Pt*. Offenbar ist an allen drei Elektroden das $\frac{S}{S''}$-Potential vorhanden.

Es ist vor allem die Frage, ob das Potential der Bleielektrode auch ein richtiges $\frac{Pb}{Pb^{\cdot\cdot}}$-Potential sei. Wäre dies der Fall, so müssten Blei und freier Schwefel der obigen Lösung im Gleichgewicht sein. Das kann aber nicht sein, denn *PbS* ist selbst in dem reinen Na_2S noch stabil. Demnach können die an der Bleielektrode gemessenen Potentiale nicht richtige Bleipotentiale sein, bzw. nicht Potentiale von freiem Blei sein, und ebenso wenig gilt dies für die Potentiale des Bleis in der schwefelfreien Na_2S. Daher sind die Löslichkeitsbestimmungen von Knox[2] für *PbS* nicht richtig. Nach unseren früheren Feststellungen des Abschnittes A. wäre zwar für *PbS* und *Pb* Übereinstimmung ihrer Potentiale zu erwarten. Offenbar ist aber auch das hier gefundene Potential des *PbS* nicht das aktive, wie wir es in Bleisalzlösungen messen können.

Die Übereinstimmung der Bleisulfidelektrode mit der Platinelek-

[1] A. a. O.
[2] A. a. O.

trode demonstriert die metallische Leitung des *PbS*. Es wäre unerfindlich, wie an rein elektrolytisch leitendem *PbS* das $\frac{S}{S''}$-Potential sich ausbilden könnte.

Kupfersulfid.

Als Elektroden dienen wieder die auf S. 19 beschriebenen Stäbchen.

a) 2 norm. Na_2S.

Die Messungsdaten enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 8.

Datum 1921	Zeit	*Cu* Volt	*CuS* Volt	*Pt* Volt	Bemerkungen
9. 4.	10^{00}	— 1·200	— 0·846	— 0·868	
—	11^{00}	— 1·190	— 0·848	— 0·866	
11. 4.	9^{00}	— 1·154	— 0·854	— 0·872	
28. 4.	12^{00}	—	— 0·770	— 0·860	
	14^{00}	—	—	—	Frische 2 norm. Na_2S
	—	—	— 0·780	— 0·864	Neue *CuS*-Elektrode
29. 4.	11^{00}	—	— 0·800	— 0·832	Frische 2 norm. Na_2S
—	13^{00}	—	— 0·820	— 0·862	Neue *CuS*-Elektrode
—	15^{00}	—	— 0·826	— 0·860	

Die Kupfersulfidpotentiale sind wenig konstant und zwar durchwegs positiver als die Platinelektrode. Da sich in ihrer Umgebung die sonst völlig farblose Na_2S-Lösung gelb färbt, so ist erwiesen, dass eine Reduktion des Kupfersulfids erfolgt. Die Na_2S-Lösung entzieht ihm Schwefel unter Bildung von gelbem Polysulfid. Bei längerem Verweilen in der Lösung setzt sich die Kupfersulfidelektrode allmählich mit der Lösung ins Gleichgewicht, was sich durch ein langsames Negativieren des Potentials anzeigt.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Kupferelektrode. Ihr Potential geht auf den stark negativen Wert von — 1·2 Vol., stimmt also gar nicht mit *CuS* oder *Pt* überein.

b) 2 norm. Na_2S, an Schwefel gesättigt.

Folgende Werte wurden erhalten:

Tabelle 9.

Datum 1921	Zeit	Cu Volt	CuS Volt	Pt Volt
11. 4.	15^{00}	— 0·682	— 0·664	— 0·662
—	18^{00}	— 0·672	— 0·664	— 0·665
14. 4.	10^{00}	— 0·670	— 0·670	— 0·670

In der an Schwefel gesättigten Natriumsulfidlösung stimmen, wie zu erwarten, die Potentiale von Kupfersulfid und Platinelektrode überein. Bemerkenswert ist, dass in dieser Lösung auch Cu-Metall das Platinpotential annimmt. Die gemessenen Potentiale sind in erster Linie wieder $\frac{S}{S''}$-Potentiale. Es stellt sich auch hier wieder die Frage, ob sie auch zugleich richtige Kupferpotentiale sind. Das ist für die obige Lösung sowohl für Cu-Metall als CuS zu verneinen, ebenso für die Na_2S-Lösung, was das CuS anbetrifft. Dagegen dürfte das Potential des Kupfers in dieser letzteren Lösung mit — 1·20 Volt das richtige Kupferpotential sein, das der Löslichkeit des Cu_2S in der Na_2S-Lösung entspricht (nicht aber der Löslichkeit des CuS wie Knox[1]) annimmt).

Kupfersulfür.

Verwendet werden nach S. 19 hergestellte Stäbchen mit Pt- und Cu-Zuleitung. Die Zuleitungen werden mit Picein sorgfältig isoliert.

a) 2 norm. Na_2S.

Tabelle 10.

Zeit	$Cu \mid Cu_2S$ Volt	$Pt \mid Cu_2S$ Volt	Pt Volt	Cu Vol
9^{00}	— 1·054	— 1·070	— 0·860	—
10^{00}	— 1·056	— 1·064	— 0·860	— 1·20

b) 2 norm. Na_2S mit Schwefel gesättigt. (Tab. 11).

In 2 norm. Na_2S-Lösung zeigt Cu_2S ein viel negativeres Potential als Platin, weil es mit der Lösung reagiert. Dass es nicht bis auf den Wert des Cu-Potentials (— 1·20 Volt) zurückgeht, liegt daran, dass

[1]) A. a. O.

Tabelle 11.

Datum 1921	Zeit	$Cu \mid Cu_2S$ Volt	Pt Volt
12. 4	10^{00}	— 0·724	— 0·660
	10^{10}	— 0·700	—
	10^{50}	— 0·690	—
	14^{20}	— 0·678	—
14. 4.	10^{30}	— 0·668	— 0·668

es von der Na_2S-Lösung mit dem Oxydationspotential — 0·86 Volt oxydiert wird.

In der schwefelgesättigten Polysulfidlösung fällt das Potential rasch auf den Pt-Wert. Das Sulfür wird oberflächlich völlig in Sulfid übergeführt.

Schwefeleisen und reines Eisen (Draht).

Sie geben in der mit Schwefel gesättigten 2 norm. Na_2S-Lösung sofort nach Eintauchen das Potential — 0·667 Volt übereinstimmend mit Pt, PbS und CuS. Das Potential ist also auch hier ein $\frac{S}{S''}$-Potential.

Schwefelsilber.

Ag_2S-Stäbchen nach S. 20 mit Silberdrahtzuleitung, welch letztere sorgfältig mit Paraffin isoliert ist, geben folgende Werte:

a) 2 norm. Na_2S.

Tabelle 12.

Zeit	$Ag \mid Ag_2S$ Volt	Ag Volt	Pt Volt
10^{58}	— 0·950	— 0·970	— 0·860
11^{05}	— 0·940	—	—
12^{10}	— 0·905	— 0·970	—

b) 2 norm. Na_2S mit Schwefel gesättigt. (Tab. 13.)

Die Schwefelsilberpotentiale stimmen in beiden untersuchten Lösungen weder mit dem Ag- noch mit dem Pt-Potential überein. Es scheint an der Elektrode eine Reaktion vor sich zu gehen, die das

Potential langsam positiviert und die offenbar in der Aufnahme von Schwefel bestehen muss, sei es durch Bildung einer einfachen festen Lösung, sei es durch Bildung eines höheren Sulfids, gelöst in dem Ag_2S. Jedenfalls hängt die merkwürdige Lage der Ag_2S-Potentiale mit der

Tabelle 13.

Zeit	$Ag \mid Ag_2S$ Volt	Ag Volt	Pt Volt
12^{20}	— 0·806	— 0·850	— 0·660
12^{40}	— 0·800	— 0·850	— 0·660
1^{10}	— 0·790	— 0·850	— 0·660

gemischten Leitung zusammen, die bei Zimmertemperatur bei Schwefelsilber besteht. Durch die metallische Leitungskomponente werden die Potentiale vom Schwefelgehalt der Lösung abhängig, doch nicht so weitgehend, wie es bei rein metallischer Leitung der Fall sein müsste.

C) Versuche über das elektromotorische Verhalten von festen elektrolytischen Leitern gegenüber gesättigten Lösungen, die den negativen Bestandteil als Ion und in freier Form gelöst enthalten.

Mehrfach ist in den bisherigen Ausführungen das Verhalten der metallisch leitenden Verbindungen demjenigen der reinen Elektrolyte gegenübergestellt worden: Jene nehmen das Potential des Metalloids an, diese nicht. Das Potential des festen Elektrolyten soll vielmehr nur von der Konzentration derjenigen Ionen abhängen, aus denen er selbst aufgebaut ist. Obschon diese Annahme zwingend erscheint, so kann sie doch der experimentellen Prüfung nicht entbehren. Ausserdem wird man bei Substanzen von gemischter Leitung, die aber nur eine sehr kleine metallische Komponente der Leitfähigkeit besitzen, möglicherweise doch eine Abhängigkeit von der Konzentration des negativen Bestandteils auffinden (siehe das Verhalten des Ag_2S in Na_2S, S. 41).

Ich habe Versuche mit verschiedenen schwerlöslichen Halogensalzen des *Pb*, *Cu*, *Ag* begonnen, die jedoch beträchtliche Schwierigkeiten verursachen, welche namentlich mit dem grossen Widerstand dickerer Elektrolytschichten bei gewöhnlicher Temperatur zusammenhängen. Ohne Anwendung dicker Schichten ist man aber nicht sicher, dass nicht der Elektrolyt bis zu der metallischen Zuleitung vordringt und das Ergebnis fälscht. Es seien im folgenden zwei Versuche dieser Art mitgeteilt.

1. Es werden die Potentiale der folgenden Kombination:

$$Ag \mid AgCl \mid AgBr$$

gegen eine mit Brom gesättigte 1 norm. *KBr*-Lösung gemessen ($^1/_{10}$ Normalelektrode). Eine Platinelektrode wird mitgemessen. Die obige Elektrode besteht aus einem geschmolzenen *AgCl*-Zylinder von 6 mm Ø, 12 mm Länge. Die Ableitung besorgt ein dicht aufgewickelter dünner *Ag*-Draht. Die ganze Elektrode wird in heissem Paraffin getränkt, um eventuelle Risse zu schliessen, sodann einschliesslich der Zuleitung mit Paraffin in dicker Schicht umhüllt, bis auf die eine freibleibende Querschnittsfläche. In der *KBr*-Lösung vollzieht sich an dieser Fläche ein Umsatz, wobei sich eine Schicht *AgBr* bildet (wegen der grösseren Schwerlöslichkeit des *AgBr*). Das Potential dieser Elektrode gegen die bromfreie 1 norm. *KBr*-Lösung beträgt — 0·210 Volt Nach Sättigung mit Brom beträgt es noch — 0·180 bis — 0·190 Volt Die Positivierung ist verständlich, da das gelöste Brom einen beträchtlichen Teil der Bromionen durch Bildung komplexer Ionen wie Br'_3 und Br'_5 verbraucht.

Das Potential der Platinelektrode beträgt + 0·760 Volt. Die gesamte Kette:

Ag	*AgCl* fest	*AgBr* fest	1 norm. *KBr*, mit Br_2 gesättigt	*Pt*

hat somit die EK = 0·950 Volt. Sie vermittelt den Umsatz

$$\underset{\text{fest}}{Ag} + \underset{\text{flüssig}}{Br_2} = \underset{\text{fest}}{AgBr}$$

mit einer Wärmetönung von 23000 Kalorien entsprechend einer elektrischen Arbeit von 0·980 Vol. × 1 F.

Die Abweichung der beiden Werte kann zum Teil auf den Temperaturkoeffizienten, der aber nur klein ist, geschoben werden, zum Hauptteil liegt sie aber jedenfalls an der Mischkristallbildung von *AgCl* und *AgBr*.

2. Es wird die Elektrode *Ag*, *AgJ* gegen eine Jodgesättigte $^1/_{10}$ norm. *KJ*-Lösung gemessen. Ein Feinsilberdraht bedeckt sich in dieser Lösung mit einer Schicht von *AgJ*, die auf elektrolytischem Wege bedeutend verstärkt werden kann. Der hohe Widerstand, den sie nach einiger Zeit dem Stromdurchgang entgegensetzt, zeigt die Dichtigkeit der Schicht an.

Für diese Elektrode wird in der $^1/_{10}$ norm. KJ, J_2-gesättigten Lösung gegen $^1/_{10}$ Normalelektrode gefunden . . — 0·422 Volt,
eine Platinelektrode zeigt . . . . + 0·240 Volt,
Die EK der Kette ist somit . . . . : 0·662 Volt.

Die Kette vermittelt den Umsatz

$$\underset{\text{fest}}{Ag} + \underset{\text{fest}}{J} = \underset{\text{fest}}{AgJ}$$

mit einer Wärmetönung von 14000 Kalorien entsprechend 0·605 Vol. Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut, immerhin liegt die Abweichung nicht in der Richtung eines Einflusses des gelösten Jods auf das Potential des AgJ, da hierdurch ein kleinerer Wert der Affinität gemessen werden müsste.

Beide mitgeteilten Beispiele bestätigen, dass auf das Potential eines Elektrolyten gegen die an ihm gesättigte Lösung der freie in der Lösung vorhandene negative Bestandteil keinen Einfluss hat.

Betrachtungen zu den Versuchen des Abschnittes B.

Über das Wesen der Potentiale des Bleisulfids in den Natriumsulfidlösungen.

Auf S. 18 habe ich darauf hingewiesen, dass das Potential ein dreifaches sein kann:

$$1.\ \frac{S\text{-frei}}{S''}, \qquad 2.\ \frac{Pb\text{-gebunden}}{Pb^{\cdot\cdot}}, \qquad 3.\ \frac{S\text{-gebunden}}{S''}.$$

Diese drei Potentiale müssen im Gleichgewicht sein. Das Bestehen von 1. ist erwiesen durch die Übereinstimmung mit der Platinelektrode, es liegt in der metallischen Leitung des PbS begründet. Das Bestehen von 2. kann nach den Versuchen des Abschnittes A) ebenfalls als sehr wahrscheinlich gelten. Über 3. lässt sich dagegen nichts bestimmtes aussagen.

Da die Natriumsulfidlösung an PbS gesättigt ist, also eine gewisse Pb-Ionenkonzentration aufweist, so könnte man auf Grund der Ergebnisse des Abschnittes A. vermuten, dass das Potential des PbS mit dem Potential des freien Bleis gegen die obige Lösung übereinstimme. Die Daten von S. 37/38 scheinen das auch zu bestätigen, denn Pb und PbS haben mit der Platinelektrode gleiche Spannung gegen die Normalelektrode. Wir haben jedoch bereits dort in der tatsächlich vorhandenen Stabilität des Bleisulfids auch in sehr schwefelarmen Lösungen

einen Grund gefunden, weder die Potentiale des Bleis noch diejenigen des Bleisulfids als die wahren Bleipotentiale, d. h. diejenigen des freien Bleis anzusehen.

Ein zweiter wichtiger Grund hierfür sind die Löslichkeitsverhältnisse des Bleisulfids. Knox[1]) bestimmt aus der Potentialmessung von Blei in 0·1 mol. Na_2S-Lösung, die $[Pb^{\cdot\cdot}]$ zu $2{\cdot}6 \cdot 10^{-12}$ g Ion/L.; mit $[S''] = 10^{-3}$ (berechnet aus der Hydrolyse des Na_2S, Hydrolysenkonstante = 10)[1]) findet er ein Löslichkeitsprodukt:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-15}.$$

Dies ist ein ganz unmöglicher Wert, aus ihm würde folgen, dass z. B. in normaler neutraler Lösung eines Bleisalzes (mit $[Pb^{\cdot\cdot}] = \sim 0{\cdot}1$) bei Sättigung mit H_2S, wo bei $[S''] = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$ kein Bleisulfid mehr gefällt würde.

Ich habe gefunden, dass erst in einer HCl-Lösung, deren Normalität zwischen 2 und 3 liegt, kein PbS mehr aus gesättigter $PbCl_2$-Lösung gefällt wird, bei Sättigung mit H_2S. Wir berechnen hieraus angenähert das Löslichkeitsprodukt des PbS. Grenze für die Fällbarkeit sei 2 norm. HCl, die wir als vollständig dissoziiert annehmen wollen, also $[H^{\cdot}] = 2$. Die erste Dissoziationskonstante des H_2S

$$K_{H_2S} = \frac{[HS'] \cdot [H^{\cdot}]}{[H_2S]} = 9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$$ [2])

liefert uns für gesättigte H_2S-Lösung mit $[H_2S] = 0{\cdot}1$ Mol/L. und mit $[H^{\cdot}] = 2$

$$[HS'] = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-9}.$$

Ferner ist die zweite Dissoziationskonstante des H_2S

$$K_{HS'} = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [S'']}{[HS']} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$$ [3]).

Daraus berechnet sich die Schwefelionkonzentration

$$[S''] = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-24} \text{ g-Ion/L.}$$

für unsere mit Schwefelwasserstoff gesättigte 2 norm. HCl. Nach v. Ende[4]) ist das Löslichkeitsprodukt des $PbCl_2$

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [Cl']^2 = 6{\cdot}08 \cdot 10^{-5}.$$

Vernachlässigen wir den Einfluss der beginnenden Komplexbildung des $PbCl_2$ in der 2 norm. HCl, auf die Konzentration des Cl', und

---

[1]) A. a. O.

[2]) Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

[3]) Knox, a. a. O.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 62 (1903).

nehmen wir für die letztere den Dissoziationsgrad wie oben zu 1 und entsprechend $[Cl'] = 2$, so kommt $[Pb^{\cdot\cdot}] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ ($PbCl_2$ als Bodenkörper vorhanden). Dann folgt als Löslichkeitsprodukt des PbS

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-29}.$$

Hieraus lässt sich das wahre Bleipotential in der 2 norm. Na_2S-Lösung berechnen. Diese Lösung hat infolge der Hydrolyse eine S''-Konzentration von 0·09 g-Ion/L. Daraus ergibt sich die Bleiionenkonzentration zu $5 \cdot 10^{-28}$ g-Ion/L. und das Bleipotential in der 2 norm. Na_2S-Lösung gegen die $^1/_{10}$ Normalelektrode zu

$$-1{\cdot}30 \text{ Volt}.$$

Dieser Wert ist durchaus wahrscheinlich, er liegt nahe an dem Potential des Zinns in der 2 norm. Na_2S-Lösung, das ich zu — 1·27 Volt fand. Da die Löslichkeiten von PbS und SnS ähnliche sind, die Normalpotentiale beider Metalle übereinstimmen, so ist zu erwarten, dass sich ihre Potentiale in der 2 norm. Na_2S-Lösung nahe liegen.

Das in der Natriumsulfidlösung gemessene Potential der Bleielektrode ist demnach kein wahres Pb-Potential, es ist durch den Schwefelgehalt der Lösung verschoben.

Löslichkeit und Stabilität des Bleisulfids.

Würde die Bleielektrode in Natriumsulfidlösungen das wahre Bleipotential annehmen können, so dürfte es nur von dem Gehalt der Lösung an Schwefelionen nicht aber an freiem Schwefel abhängen. Denn es gilt $[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] =$ konst. bei Sättigung mit PbS. Die Unabhängigkeit vom Schwefelgehalt kann nur zustande kommen durch raschen Verbrauch des freien Schwefels an der Elektrodenoberfläche bis zu einer gewissen, für Lösungen beliebigen Schwefelgehalts gleichbleibenden Konzentration desselben an der Elektrode. Diese Grenzkonzentration kann nichts anderes sein als die Gleichgewichtskonzentration, bei der reines Metall in der Lösung beständig ist, oder bei der die Verbindung in ihre Komponenten zu zerfallen beginnt. Bei dieser Konzentration muss offenbar Gleichheit der Potentiale $\frac{Pb}{Pb^{\cdot\cdot}}$ und $\frac{S}{S''}$ mit $\frac{PbS}{Pb^{\cdot\cdot}}$ bzw. $\frac{PbS}{S''}$ bestehen.

Das an dem Blei gemessene Potential gegen diese Lösung ist nur noch abhängig von der Schwefelionenkonzentration, die durch das Löslichkeitsprodukt die Bleiionenkonzentration bestimmt und umgekehrt.

Es ist bei potentiometrischen Löslichkeitsbestimmungen immer darauf zu achten, dass die Metallelektrode im Gleichgewicht mit dem

freien Metalloid ist, also rasch genug mit ihm reagiert, um die Gleichgewichtskonzentration dauernd aufrecht zu erhalten. Nicht aktive Elektroden, wie z. B. die Bleielektrode, nehmen in Sulfidlösung sofort das *S*-Potential an, wenig aktive, wie *Fe*, *Zn*, positivieren sich um so rascher, je grösser der *S*-Gehalt der Lösung ist. *Cu* und *Sn* sind in 2 norm. Na_2S aktiv, in Polysulfidlösungen dagegen zeigen sie fast sofort das *S*-Potential.

Die Potentiale des Bleisulfids.

Entziehen wir einer Natriumsulfidlösung ihren freien Schwefel soweit, bis das Gleichgewicht mit Bleimetall erreicht ist, so muss in dieser Lösung *PbS* völlig aktiv sein. Vergrössern wir den Schwefelgehalt, so vermag die *PbS*-Elektrode nicht wie eine aktive Bleielektrode auf den Schwefelgehalt vermindernd einzuwirken und die Gleichgewichtskonzentration wieder herzustellen. Da sie metallisch leitet, nimmt sie das $\frac{S}{S''}$-Potential an, das nun von dem wahren Bleipotential abweicht. Man könnte annehmen, dass sie ihr Vermögen, ein Bleipotential zu entwickeln, durch die Steigerung des Schwefelgehalts in der Lösung über ihre eigene Schwefeltension hinaus überhaupt völlig eingebüsst habe.

Die Lösungen von Bleisalzen, in denen *PbS* aktiv gefunden wird (siehe S. 29 ff.), wären solche, in denen der Gehalt an freiem *S* die Grenzkonzentration unterschreitet.

Es ist aber wahrscheinlich, dass die *PbS*-Elektrode das Vermögen mit Bleiionen elektromotorisch ins Gleichgewicht zu treten, nach Überschreiten der Grenz-*S*-Konzentration nicht verliert, sondern, wenn auch mit steigendem Schwefelgehalt der Lösung, kontinuierlich verändert, beibehält. Diese Wahrscheinlichkeit ist begründet in der Beobachtung, dass durch Erhitzen in Schwefeldampf inaktiviertes *PbS* — das in Bleisalzlösung ein etwa 500 m/Vol. positiveres Potential gibt als Blei — doch eine Abhängigkeit ihres Potentials von der Bleiionenkonzentration zeigt, und zwar ungefähr in dem richtigen Masse. Es muss also immer noch als ein Bleipotential angesprochen werden, nur ist das Normalpotential nach positiveren Werten verschoben, wie bereits auf S. 33 ausgeführt wurde. Die Aufnahme von Schwefel hat demnach die Fähigkeit zur Annahme eines $\frac{Pb}{Pb^{\cdot\cdot}}$-Potentials nicht aufgehoben, sondern nur den elektrolytischen Lösungsdruck des gebundenen Bleis vermindert. Eine ganz analoge Wirkung übt der Schwefel

offenbar auch bei der Passivierung der Bleielektrode selbst in den Natriumsulfidlösungen aus.

Eine gewisse Bestätigung für das vorstehende liegt in der folgenden Überlegung. Eine PbS-Elektrode, die durch langes Verweilen in S-gesättigter 2 norm. Na_2S-Lösung passiviert ist, zeigt in 1 norm. $PbNO_3$ gegenüber Pb eine Potentialdifferenz von etwa 0·45 bis 0·50 Volt. Nehmen wir als Mittel 0·47 Volt. Wir betrachten diese Passivierung als durch Schwefelaufnahme bis zum Gleichgewicht mit festem Schwefel hervorgebracht. Die Verschiebung des Normalpotentials des Bleis in dem PbS wäre demnach 0·47 Volt. Diese Verschiebung muss auch vorhanden sein, wenn die Elektrode sich in der S-gesättigten 2 norm. Na_2S-Lösung befindet. Daraus können wir das Löslichkeitsprodukt des PbS bestimmen. Wir erhalten mit — 0·670 Volt als Potential des PbS gegen die S-gesättigte 2 norm. Na_2S ($^1/_{10}$ Normalelektrode):

$$-0{\cdot}670 + 0{\cdot}337 = -0{\cdot}12 + 0{\cdot}470 + 0{\cdot}0295 \lg Pb.$$

Daraus

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-23}.$$

Mit $[S''] = 10^{-6}$, [F. Küster[1]], erhalten wir

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-29}.$$

Auf S. 46 fanden wir $4{\cdot}9 \cdot 10^{-29}$.

Die Verschiebung des Normalpotentials des Bleis in S-gesättigtem 2 norm. Na_2S muss sich aber auch als gleich ergeben dem Potentialunterschied zwischen der S-gesättigten Lösung und jener 2 norm. Na_2S-Lösung von der Grenz-S-Konzentration, die mit Pb im Gleichgewicht ist, soweit er allein auf dem Unterschied des Schwefelgehalts beruht. Wir fanden S. 46 für das Potential jener Lösung — 1·3 Volt. In S-gesättigtem 2 norm. Na_2S finden wir für Pb — 0·670 Volt. Von der Differenz beider Werte (0·630 Volt) ist nun abzuziehen die Potentialänderung, die die Änderung der $[S'']$ hervorbringt. In der Gleichgewichtslösung kann die $[S'']$ gleichgesetzt werden mit derjenigen der 2 norm. Na_2S-Lösung = 0·1 g-Ion/L. In der S-gesättigten 2 norm. Na_2S-Lösung ist sie $\sim = 10^{-6}$ (siehe oben). Jene abzuziehende Potentialdifferenz beträgt demnach etwa 0·145 Volt. Wir erhalten so als Verschiebung des Normalpotentials

$$0{\cdot}630 - 0{\cdot}145 = 0{\cdot}485 \text{ Volt}.$$

gegen 0·470 Volt oben.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 449 (1905).

Der eben berechnete Potentialunterschied, der sich nur auf den Schwefelgehalt der Lösung bezieht, ist übrigens nichts anderes als die Affinität der Bildung von festem PbS aus festem Blei und festem Schwefel, nämlich gleich der Arbeit um den festen Schwefel in Lösung zu bringen, seine Konzentration von derjenigen der S-gesättigten 2 norm. Na_2S auf die Gleichgewichtskonzentration zu bringen (Gleichgewicht mit Pb), und bei dieser Konzentration aus der Lösung in das feste PbS zu überführen. Rechnen wir den eben gefundenen Wert von 0·485 Volt in Kalorien um, so erhalten wir für den Umsatz $Pb + S = PbS$ eine Affinität von 22000 Kalorien. Nach der Thomsonschen Regel wäre die Wärmetönung der Reaktion von ähnlicher Grösse. Die bekannten Werte der Wärmetönung sind etwa 20000 Kalorien, also von unserem eben erhaltenen Wert der Affinität wenig abweichend.

Über die Potentiale von Kupfer, Kupfersulfür und Kupfersulfid und über Löslichkeit und Stabilität der beiden Sulfide in den Natriumsulfid- und schwefelgesättigten Polysulfidlösungen.

Eine Kupferelektrode nimmt nach unseren Messungen in der 2 norm. Na_2S-Lösung das sehr negative Potential von -1.20 Volt ($^1/_{10}$ Normalelektrode) an.

Es berechnet sich daraus eine Kupriionenkonzentration von

$$0.5 \cdot 10^{-40} \text{ g-Ion/L.}$$

und eine Kuproionenkonzentration von

$$1.6 \cdot 10^{-23} \text{ g-Ion/L.}$$

Wir haben aber gesehen, dass in der 2 norm. Na_2S-Lösung reines CuS nicht stabil ist, sondern Schwefel abgibt; vollends in Gegenwart von Kupfer wird CuS quantitativ in Cu_2S übergeführt. Es ist daher nicht möglich, aus der Messung des Kupferpotentials in Na_2S-Lösung das Löslichkeitsprodukt des Kupfersulfids zu bestimmen, wie Knox[1]) es tut, obschon hier nicht wie bei Pb die Passivität der Elektrode die Messung an sich unmöglich macht. Es kann daher aus der obigen Messung nur das Löslichkeitsprodukt des Cu_2S entnommen werden. Wir finden:

$$[Cu^{\cdot}] = 1.5 \cdot 10^{-23}, \quad [S''] = 0.1 \ (0.09),$$

Daraus

$$[Cu^{\cdot}]^2 \cdot [S''] = \text{konst.} = 2.2 \cdot 10^{-47}.$$

Bei dem obigen Potentialwert von -1.20 Volt der Cu-Elektrode

[1]) A. a. O.

ist Gleichgewicht von Kupfer mit dem freien Schwefel der 2 norm. Na_2S-Lösung vorhanden. Aber nur an der Elektrode selbst herrscht die Gleichgewichtskonzentration des freien Schwefels, während in den übrigen Teilen der Lösung ein viel höherer Schwefelgehalt vorhanden ist (Platinelektrode — 0·866 Volt). Können wir eine Na_2S-Lösung durch Reduktion, etwa durch langes Behandeln mit metallischem Kupfer auf die Grenz-S-Konzentration bringen, so wird in dieser Lösung das Potential einer Cu_2S-Elektrode oder besser $Cu \mid Cu_2S$-Elektrode völlig mit dem Potential von Kupfer übereinstimmen, denn an dieser Grenze wird Cu_2S instabil.

Unsere Messung (S. 40) ergab für die Cu_2S-Elektrode Werte, die ungefähr 150 m/Vol. positiver lagen als das Potential der Cu-Elektrode. Der Gehalt an freiem Schwefel ist bei unserer Na_2S-Lösung, wie das Potential der Platinelektrode zeigt, eben weit von jener Grenzkonzentration entfernt. (Diese Grenzkonzentration wäre übrigens gerade noch erreichbar, ohne Wasserstoffentwicklung befürchten zu müssen.)

Vergrössern wir den S-Gehalt der Lösung, so wird nach Überschreiten der Stabilitätsgrenze des Cu_2S auch CuS stabil, aber nicht in freier Form, sondern nur in Cu_2S gelöst. Mit steigendem S-Gehalt der Lösung steigen die S-Gehalte der Mischkristalle und positivieren sich die Potentiale. Würden wir den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Cu_2S, CuS-Mischkristalle und der zugehörigen Gleichgewichtskonzentration des freien Schwefels kennen, so könnten wir die Affinität der Reaktion $Cu_2S + S = 2\,CuS$ berechnen. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist sehr klein, etwa 1000—2000 Kalorien. Ihre Affinität dürfte nach der Thomsonschen Regel einen ähnlichen Wert besitzen. Daraus lässt sich ableiten, dass im Gebiet kleiner CuS-Gehalte die Potentiale der Mischkristalle besonders stark positiv ansteigen müssen, während der grösste Teil des für die CuS-Bildung aufzunehmenden Schwefels bei Potentialen gebunden wird, die schon in der Nähe des Potentials der S-gesättigten Polysulfidlösung liegen.

Wir haben uns nun auch hier bei den Elektroden aus Kupfersulfür, Kupfersulfid und ihren Mischungen zu fragen, ob die Potentiale in den Natriumsulfidlösungen nicht bloss Schwefelpotentiale, sondern zugleich auch Kupferpotentiale sind. Wie bei PbS haben wir hier gewisse experimentelle Anhaltspunkte, dies für sehr wahrscheinlich zu halten. Sie liegen u. a. in folgendem Versuch: Eine reine CuS-Elektrode und eine Pt-Elektrode werden in 2 norm. Na_2S untersucht. Potentiale wie in Tabelle 8 CuS, weil instabil etwa 30 mVolt positiver als Platin. Die Lösung wird 2 norm. an KCN gemacht. Beide Elek-

troden negativieren sich: Die Pt-Elektrode um 30 mVolt, die CuS-Elektrode um etwa 120 mVolt in bezug auf den Anfangswert. Sie ist nun etwa 60 mVolt negativer als die Pt-Elektrode. Die Negativierung der Pt-Elektrode ist in der Hauptsache bedingt durch die Zurückdrängung der Hydrolyse der 2 norm. Na_2S, also Vermehrung der Schwefelionen und damit zugleich Verminderung des freien Schwefels. Wäre die CuS-Elektrode in bezug auf ihr gebundenes Cu völlig passiv, so dürfte sich an ihr kein negativeres Potential einstellen als an der Pt-Elektrode. Dass dies aber doch eintritt, kann als Beweis dafür angesehen werden, dass sie trotz der Gegenwart von freiem Schwefel mit ihrem Cu-Gehalt in Reaktion treten kann.

Allgemeine Schlussfolgerungen.

Kennzeichnung der drei Leitungsarten von binären Metallverbindungen durch ihre elektrolytischen Potentiale.

Metallisch, elektrolytisch und gemischt leitende Verbindungen lassen sich kennzeichnen durch ihr elektromotorisches Verhalten gegen eine Lösung, die ihren negativen Bestandteil als Ion und in freier Form gelöst enthält. Hierüber geben meine Versuche eine vorläufige allgemeine Orientierung.

1. Rein elektrolytisch leitende Verbindungen,

kombiniert mit dem zugehörigen Metall als Zuleitung, zeigen in dieser Lösung ein Potential, das nur von den Ionenkonzentrationen der beiden Komponenten abhängt, nicht von dem freien Metalloid. Der Gesamtpotentialsprung zerfällt in zwei elektrolytische Potentialsprünge ε_1 und ε_2:

$$Me \underset{\varepsilon_1}{|} MeAn \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung: } Me\text{-Ion, } An\text{-Ion, } An.$$

ε_1 ist konstant. ε_2 variiert mit der Konzentration der Ionen $Me^{\cdot\cdot}$ und An'', nicht aber mit An selbst.

2. Rein metallisch leitende Verbindungen.

An beliebiger metallischer Zuleitung:

$$Me_1 \underset{\varepsilon_1}{|} Me^2An \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung: } Me^2\text{-Ion, } An\text{-Ion, } An.$$

Die Potentialdifferenz der kombinierten Elektrode lässt sich auch hier in zwei Potentialsprünge zerlegen. ε_1 ist ein rein elektronischer Potentialsprung, ein Kontaktpotential, abhängig von dem Unterschied

der Konzentrationen oder der Dampfdrucke[1]) der Elektronen in den beiden Leitern Me^1 und Me^2An. Ist Me^2An ein guter metallischer Leiter, so wird ε_1 klein, vielleicht vernachlässigbar klein. Der ganze Potentialsprung ist dann an der Grenze $\frac{Me^2An}{\text{Lösung}}$ lokalisiert. Es ist das Potential des Metalloids und dessen Ion. Mit diesem stimmen überein die Potentiale, welche die beiden gebundenen Komponenten wahrscheinlich gegen die Lösung entwickeln. In diesem Falle müssen die Normalpotentiale der gebundenen Komponenten abhängig sein von der Konzentration des gelösten Stoffes An, damit Gleichgewicht der drei möglichen Potentialreaktionen herrscht.

Ist $MeAn$ ein rein metallischer aber schlechter Leiter, so ist ε_1 wahrscheinlich nicht vernachlässigbar. Dann muss der Potentialsprung zwischen Verbindung und Lösung von dem an einer indifferenten Elektrode von guter metallischer Leitfähigkeit verschieden sein. Es würde dies bedeuten, dass die Elektronenkonzentrationen der Elektroden in die Potentialreaktionen eingehen.

3. Gemischt leitende Verbindungen,

kombiniert mit dem zugehörigen Metall als Zuleitung (siehe S. 25 ff.). Wir haben wieder zwei Potentialsprünge:

$$Me \underset{\varepsilon_1}{|} MeAn \underset{\varepsilon_2}{|} \text{Lösung: } Me\text{-Ion}, An, An\text{-Ion}.$$

ε_1 ist sowohl ein elektrolytischer als elektronischer Potentialsprung von konstanter Grösse. ε_2 vereinigt wieder drei Potentiale in sich. Nämlich 1. das Potential $\frac{An}{An\text{-Ion}}$; 2. das Potential $\frac{Me \text{ gebunden}}{Me\text{-Ion}}$; 3. $\frac{An \text{ gebunden}}{An\text{-Ion}}$. Das Potential 1. könnte als das metallische bezeichnet werden, 2. und 3. bestimmen den elektrolytischen Potentialsprung. Je geringer die metallische Komponente der Leitfähigkeit ist, um so geringer wird offenbar der Einfluss der negativen Komponente An in der Lösung auf den Potentialsprung ε_2 sein, und beim Übergang zum reinen Elektrolyten muss er völlig verschwinden (im gemischt leitenden Ag_2S fanden wir ein Beispiel ziemlich starken Einflusses der negativen Komponente auf das Potential).

Auf jeden Fall wird das Potential des Stoffes An $\left(\frac{An}{An''}\right)$ an dem

[1]) Baedecker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 91.

gemischten Leiter nicht dasselbe sein können, wie an der indifferenten metallischen Elektrode, weil ja ε_1 nicht Null ist. Andererseits muss sich auch der elektrolytische Potentialsprung dem Potential des negativen Bestandteils anzupassen vermögen.

Es müssen demnach in der Grenzschicht eines gemischten Leiters gegen die Lösung komplizierte Verhältnisse herrschen. Dissoziation der Verbindung, sowohl in Ionen als Atomen, wären zur Darstellung heranzuziehen.

Wird die Konzentration der freien negativen Komponente in der Lösung verschwindend klein, so gehen offenbar die Potentiale der Elektrodenkombinationen aller drei Arten in diejenigen über, die die metallische Komponente selbst in der Lösung annimmt. Dieser Fall dürfte den Messungen des Abschnitts A. S. 20—35 entsprechen.

Über den Aufbau metallisch leitender Verbindungen.

Die mitgeteilten Versuche machen es wahrscheinlich, dass metallisch leitende Verbindungen in einer Lösung, in der die negative Komponente frei vorkommt, ausser deren Potential auch das Potential der metallischen Komponente annehmen. Derart jedoch, dass das Normalpotential mit dem Gehalt der Lösung an der negativen Komponente stetig variiert. Neben diesem wahrscheinlichen Verhalten müssen wir noch die zweite Möglichkeit ins Auge fassen, dass, wenn die Konzentration der negativen Komponente den Stabilitätsgrenzwert überschreitet, die Verbindung *MeAn* völlig die Fähigkeit verliert, ein *Me*-Ionenpotential zu entwickeln.

Hält man diesen beiden Möglichkeiten, wovon mindestens eine tatsächlich vorliegen muss, das Verhalten reiner Elektrolyte gegenüber, wo die Potentialbildung unabhängig von der freien negativen Komponente in der Lösung ist, so erkennt man, dass der innere Aufbau der gut metallisch leitenden Verbindungen ein grundsätzlich anderer sein muss, als der eines reinen Elektrolyten.

Wir wissen heute, dass feste Elektrolyte aus Ionen bestehen, die die Punkte der die Kristalle aufbauenden Raumgitter besetzen. Dieser Ionenaufbau ist es offenbar, der das besondere Verhalten gegen die negative Komponente bedingt.

Die metallisch leitenden Verbindungen können daher nicht aus Ionengittern aufgebaut sein, sondern es müssen die Atome oder Moleküle selbst die Bausteine sein. Damit stimmt das Fehlen von Eigenschwingungen im Ultrarot bei metallisch leitenden Verbindungen über-

ein. Elektrolyte besitzen solche durchwegs[1]). Erst bei den gemischten Leitern werden sich auch Ionengitter am Aufbau beteiligen.

Man hat sich noch zu fragen, wie die Einwirkung der freien negativen Komponente in der Lösung auf das Potential der Verbindungen zustande kommt.

1. Ist das Potential auch ein *Me*-Potential, so ergibt sich seine Veränderlichkeit mit der *An*-Konzentration, wenn die Verbindung Dissoziation in die Komponenten zeigt.

$$MeAn = Me + An \text{ (mit } [MeAn] \cdot k = [Me] \cdot [An]).$$

In der Oberflächenschicht ist die Konzentration *An* mit der Konzentration des *An* in der Lösung veränderlich. Können wir den Verteilungssatz anwenden, so sind die beiden *An* einander proportional. Ist nun $[MeAn]$ = konst. so gilt

$$[Me] \cdot [An] = \text{konst.}$$

d. h. *Me* variiert umgekehrt proportional, mit dem gebundenen *An* also auch ganz oder angenähert umgekehrt proportional mit *An*-Lösung. Die Variation des *Me* bedeutet aber die Änderung der aktiven Masse des gebundenen *Me* und damit des Normalpotentials der *MeAn*-Elektrode hinsichtlich $\frac{Me}{Me\text{-Ion}}$.

2. Ist die Verbindung völlig inaktiv, betätigt also kein $\frac{Me}{Me\text{-Ion}}$-Potential, so fehlt die Dissoziation. Die Verbindung hat in bezug auf *An* konstante Tension (für eine bestimmte Temperatur). Ist die Konzentration von *An* in der Lösung kleiner als dieser Tension entspricht, so ist die Verbindung aktiv. Überschreitet dagegen *An* die Grenzkonzentration (nach oben) so wird die Verbindung völlig inaktiv.

Der Unterschied beider Formen ist der, dass die erste Art Verbindungen befähigt sind, die negative Komponente wenigstens in der Oberflächenschicht in fester Lösung aufzunehmen, während die zweite Art dies nicht kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass metallisch oder gemischt leitende binäre Verbindungen mit ihren metallischen Komponenten als Zuleitung kombiniert, gegen diese metallische Komponente in einer an der Verbindung gesättigten Lösung, die ausserdem noch ein anderes Salz des

[1]) J. Königsberger, a. a. O.

betreffenden Metalls enthalten kann, die Spannung Null besitzen. Vorausgesetzt ist, dass die gewählte Lösung beständig ist gegen die Lösung wie gegen das Metall selbst. Für Elektrolyte ist die Beziehung bereits früher von F. Haber aufgestellt worden. Sie wurde an dem metallisch leitenden CuJ und PbS und an den gemischtleitenden Cu_2S und Ag_2S bestätigt.

2. Es wird gezeigt, dass metallisch und gemischt leitende Verbindungen, mit ihren metallischen Komponenten als Zuleitung kombiniert, gegen eine an ihnen gesättigte Lösung, die die negative Komponente in freiem Zustand und als Ion enthält, dasselbe Potential besitzt, wie eine indifferente metallische Elektrode (z. B. Platinelektrode). Voraussetzung ist Stabilität der Verbindung gegen die metallische Zuleitung und gegen die Lösung. Untersuchte Fälle: PbS, CuS, Cu_2S, Ag_2S, FeS gegen Natriumsulfid- und Polysulfidlösungen. Die Natur der Potentiale wird diskutiert.

3. Werden reine Elektrolyte nach 2. untersucht, so ist kein Einfluss der freien negativen Komponente auf ihre Potentiale gegen die Lösung zu erkennen, diese sind vielmehr nur von den Konzentrationen der Ionen der Komponenten in der Lösung abhängig. Das wird gezeigt bei

$$Ag \mid AgBr \mid KBr,\ Br_2 \text{ gesättigt}$$

und

$$Ag \mid AgJ \mid KJ,\ J_2 \text{ gesättigt.}$$

4. Es wird im Falle des gemischt leitenden Ag_2S gefunden, dass die Untersuchung nach 2. ein Potential liefert, das zwischen dem Potential der reinen metallischen Komponente Ag und dem Potential des Schwefels (an Pt-Elektrode) liegt.

5. Diese Potentiallage wird als ein Charakteristikum gemischter Leiter betrachtet.

Die drei Leiterarten, metallisch, gemischt und elektrolytisch, werden durch ihre Potentialverhältnisse, die sich bei der Untersuchung nach 2. ergeben, gekennzeichnet.

6. Aus dem verschiedenen Verhalten metallischer und elektrolytischer Leiter (Verbindungen) hinsichtlich des Einflusses der negativen Komponente auf die Potentialverhältnisse: 2. und 3., wird eine grundsätzliche Verschiedenheit des innern Aufbaues abgeleitet, wonach in der rein metallisch leitenden Verbindung die Raumgitterpunkte von Atomen oder Molekülen, aber nicht von Ionen besetzt sind. Sie erscheinen demnach im Gegensatz zu den Elektrolyten als nicht polar gebaut.

7. Im einzelnen wird gezeigt: Reines Kupfersulfür ist ein Elektrolyt oder ein gemischter Leiter mit sehr kleiner metallischer Komponente der Leitfähigkeit. Die Passivität von *PbS* in Bleisalzlösung wird untersucht und ein Verfahren zur Aktivierung angegeben. Die Angaben der Literatur über Löslichkeit von *PbS* und *CuS* werden berichtigt. Die elektrometrische Bestimmung der Löslichkeit von Bleisulfid ist wegen völliger Passivität der Bleielektrode in Sulfidlösungen nicht möglich. Das Löslichkeitsprodukt von *PbS* wird aus der Löslichkeit in *HCl* angenähert bestimmt zu

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] = 5 \cdot 10^{-29}.$$

Es wird gezeigt, dass *CuS* in Na_2S nicht stabil ist und dass neben *Cu* überhaupt nur Cu_2S in Natriumsulfidlösung bestehen kann, dass daher die Messung von Kupferpotentialen in Na_2S nicht die Löslichkeit von *CuS* (Knox) liefert, sondern die von Cu_2S. Das Löslichkeitsprodukt von Kupfersulfür wird berechnet zu

$$[Cu^{\cdot}]^2 \cdot [S''] = 2 \cdot 10^{-47}.$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. E. Baur danke ich herzlich für sein freundliches Interesse.

Zürich, den 9. Juli 1921.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen.

Von

A. Benrath und K. Drekopf.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 8. 21.)

Theoretischer Teil.

Durch vorliegende Arbeit sind die Untersuchungen des einen von uns[1]) über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen zu einem gewissen Abschluss gelangt.

Es wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeitsisothermen fester, aus ihren Schmelzen auskristallisierter Salzpaare sich nicht in die Schemata einordnen lassen, die Gürtler[2]) im Anschluss an Le Châtelier für die Metallegierungen aufgestellt hat, worauf schon Tubandt und Lorenz[3]) und Sandonnini[4]) hingewiesen haben. Es hat sich ergeben, dass man aus dem Zustandsdiagramm nur in beschränktem Masse Schlüsse auf den Verlauf der Isothermen ziehen kann. Sicher ist, dass sich Sprünge oder Knicke in den Kurven zeigen, wenn ein Eutektikum oder eine Verbindung auftritt. Aus diesem Grunde gehen die meistens geradlinigen Isothermen der Paare völlig miteinander unmischbarer Salze nicht durch die für die Leitfähigkeit der reinen Komponenten bestimmten Punkte hindurch. Mischkristalle zeigen als

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 693 (1908); **77**, 3 (1911); **94**, 474 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 418 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914).
[4]) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei **24**, 842 (1915).

Isothermen alle möglichen Formen von stetigen Kurven derart, dass die Komponenten ihre Leitfähigkeit gegenseitig erhöhen oder erniedrigen, oder, dass die eine erhöhend, die andere erniedrigend wirkt.

Salzgemische, die nicht durch Zusammenschmelzen, sondern nur durch inniges mechanisches Vermengen der Komponenten bei niederer Temperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit hergestellt wurden, wie sie Le Blanc[1]) und Ketzer[2]) untersucht haben, zeigen diese Erscheinungen nicht.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit K reiner Salze und Salzverbindungen von der Temperatur t lässt sich für weite Intervalle durch die Formel

$$\log K = a + bt$$

darstellen. Für Gemische gilt diese Formel im allgemeinen nicht, obwohl sie auch bei diesen hin und wieder zutrifft.

Dass die Leitfähigkeit eine elektrolytische ist, hat Tubandt mit seinen Mitarbeitern [3]) einwandfrei festgestellt. Auch gelang es ihm nachzuweisen, dass häufig nur das eine Ion wandert. Eine ausreichende Erklärung des ganzen Erscheinungskomplexes kann man aber auf Grund der vorhandenen Daten noch nicht geben, wie wir im folgenden zeigen wollen.

Aus den Versuchsergebnissen ist die Formel abgeleitet worden:

$$\log K = a + bt, \tag{1}$$

wobei K die spez. Leitfähigkeit des Salzes bei der Temperatur t, und a und b zwei für das Salz charakteristische Konstanten bedeuten. Wählt man die absolute Temperatur T, so kann man ansetzen:

$$\log K = a' + b' T. \tag{2}$$

b' ist dabei gleich b zu setzen.

Tabelle 1 enthält unter anderem die Werte von a', a und $b' = b$ für eine Anzahl von untersuchten Salzen. Beziehungen dieser Grössen z. B. zum Schmelzpunkt T' oder zur spez. Wärme sind nicht ersichtlich. Ebenso konnten etwa zu vermutende Beziehungen zur Viskosität nicht festgestellt werden, da diese Grösse für Salze zu wenig bekannt ist. Vielleicht ist aus der Zusammenstellung zu schliessen, dass für Salze mit gleichem Anion b denselben Wert hat, für Cl' etwa 0·0120, für SO_4'' etwa 0·0070 und für NO_3' vielleicht 0·0330.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 549 (1912).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 77 (1920).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914); Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 196 (1920); **115**, 105 (1921); **117**, 1 (1921).

Aus Formel (2) folgt nun für $T = 0$ $\log K = a'$, d. h. $K = 10^{a'}$ wäre der rechnerisch extrapolierte Wert für die spez. Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt. Diese „spez. Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt“ ist nun noch auf ein Mol umgerechnet, und die so gefundene „molekulare Leitfähigkeit beim absoluten Nullkunkt“ mit K' bezeichnet worden. Tabelle 1 enthält eine Anzahl von Werten von $\log K'$. Dass diese „molekulare Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt“ keine additive Eigenschaft der Ionen ist, geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 1.

	a	a'	b'	T' in Grad	$\log K'$	Spez. Wärme
KCl	— 13·52	— 17·02	0·0128	800	— 15·44	0·166
$LiCl$	— 7·46	— 10·11	0·0097	600	— 8·80	0·282
$NaCl$	— 11·28	— 14·07	0·0102	800	— 12·64	0·208
$AgCl$	— 6·55	— 9·93	0·0124	450	— 9·52	0·100
$SnCl_2$	— 7·23	— 11·62	0·0161	250	— 9·78	0·102
$RbCl_2$	— 7·25	— 10·36	0·0114	500	— 8·68	0·078
KNO_3	— 8·80	— 12·26	0·0127	340	— 10·58	0·292
$NaNO_3$	— 13·25	— 21·09	0·0287	315	— 19·51	0·388
$LiNO_3$	— 14·08	— 24·67	0·0388	260	— 23·21	0·387
$AgNO_3$	— 11·48	— 20·57	0·0333	209	— 18·98	0·144
K_2SO_4	— 7·31	— 9·14	0·0067	1065	— 7·32	0·190
Li_2SO_4	— 11·43	— 15·88	0·0163	853	— 14·18	
Na_2SO_4	— 6·17	— 8·08	0·0070	884	— 6·35	0·231
$MgSO_4$	— 10·01	— 11·62	0·0059	1120	— 9·97	0·225

Tabelle 2.

Chloride	$K' \cdot 10^{16}$	Nitrate	$K' \cdot 10^{16}$	Sulfate	$K' \cdot 10^{16}$
KCl	3·614	KNO_3	262400	K_2SO_4	$47530 \cdot 10^{3}$
$NaCl$	2301	$NaNO_3$	$307{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	Na_2SO_4	$4446 \cdot 10^{6}$
$LiCl$	$16 \cdot 10^{6}$	$LiNO_3$	$6166 \cdot 10^{-9}$	Li_2SO_4	65·77

Wir gehen nunmehr deduktiv vor und legen unseren Betrachtungen die Annahme zu Grunde, dass für die Grösse der Leitfähigkeit nur die Einordnung der Moleküle in das Raumgitter wesentlich ist. Ferner wollen wir annehmen, dass mit steigender Temperatur ein Raumgitterzerfall derart eintritt, dass die Anzahl dx der bei einer gewissen Temperatursteigerung dT aus dem Raumgitter heraustretenden Moleküle der Anzahl x der schon herausgetretenen proportional sei. Dieser Zerfall sei beim Schmelzpunkt T' vollständig. Bezeichnen wir noch die Anzahl Moleküle pro Mol mit a und den oben angegebenen Pro-

portionalitätsfaktor mit α, so folgt:

$$dx = \alpha x dT \quad \text{oder} \quad \ln x = \alpha T + C. \tag{3}$$

Ferner folgt nach den gemachten Annahmen:

$$\ln a = \alpha T' + C \quad \text{oder} \quad \ln \frac{x}{a} = \alpha (T - T'); \quad x = a e^{\alpha (T - T')}. \tag{4}$$

Wir können nun entweder annehmen, dass der Ionenzerfall aller aus dem Raumgitter herausgetretenen Moleküle vollständig ist, oder aber, dass der Dissoziationsgrad von der Grösse des Raumgitterzerfalls abhängt. Nur die erste Annahme hat brauchbare Folgerungen ergeben. Wir erhalten nämlich, wenn wir andere Faktoren wie Viskosität usw. vernachlässigen, und wenn wir mit u die Beweglichkeit des Kations, mit v die des Anions bezeichnen, bei geeigneter Wahl des Masssystems für die Leitfähigkeit K:

$$K = x(u + v) = a u e^{\alpha (T - T')} + a v e^{\alpha (T - T')}, \tag{5}$$

wobei der erste Summand den Teil der Leitfähigkeit angibt, der durch die Beweglichkeit des Kations, der zweite Summand denjenigen, der durch die Beweglichkeit des Anions hervorgebracht wird. Formel (5) lässt sich auf die Gestalt bringen:

$$\log K = A + BT,$$

d. h. wir sind damit zur Formel (1) gelangt, die bekanntlich innerhalb eines weiten Temperaturintervalls von der Erfahrung bestätigt wird.

Zur weiteren Prüfung von (5) berechnen wir nach dieser Formel den Wert K'', indem wir $T = 0$ setzen. Wir erhalten dann nach einigen Umformungen:

$$\log K'' + bT' = \log a + \log (u + v).$$

Für Salze, für die $(u + v)$ den gleichen Wert hat, also vor allen Dingen für Salze, bei denen u konstant bleibt (d. h. für Salze mit gleichem Kation) und $v = 0$ ist, und umgekehrt müsste $\log K'' + bT'$ konstant bleiben. Aus Tabelle 3 geht hervor, dass diese Forderung für Salze mit gleichem Anion ziemlich gut erfüllt wird. Allerdings steht diese Folgerung nicht ganz mit den Ergebnissen Tubandts im Einklang.

Trotz dieser beachtenswerten Ergebnisse hat die Formel (5) zwei Nachteile: Erstens besitzt nach ihr die Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt noch einen endlichen Wert, während sie nach dem Nernstschen Theorem $= 0$ sein müsste, und zum andern gibt sie den Diskontinuitätssprung beim Schmelzpunkt nicht wieder. Der erste Nach-

Tabelle 3.

$\log K'' + bT'$.

Chloride	Nitrate	Sulfate
KCl — 4·94	KNO_3 — 6·26	K_2SO_4 — 0·18
$LiCl$ — 2·98	$LiNO_3$ — 13·22	Li_2SO_4 — 0·28
$NaCl$ — 4·48	$NaNO_3$ — 10·47	Na_2SO_4 — 2·03
$AgCl$ — 3·19 [1]	$AgNO_3$ — 12·02	$MgSO_4$ — 3·36
$AgCl$ — 3·94 [2]		
$SnCl_2$ — 5·76		
$PbCl_2$ — 2·98		
Mittel: — 4·39	— 11·90	— 1·46

teil liesse sich z. B. durch eine Verallgemeinerung der von Tubandt und E. Lorenz für das AgJ gegebenen Formeln beseitigen:

$$\log K = c - \frac{d}{T} \cdot \tag{6}$$

Jedoch gibt diese Formel im allgemeinen die Erfahrung schlechter wieder als die Formel (5).

Man müsste daher versuchen, die Grundlagen der Formel (5) so zu verfeinern, dass die aus diesen verbesserten Grundlagen abgeleitete Formel die oben angedeuteten Mängel nicht mehr besitzt. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Quantentheorie. Nach ihr ist die Energie der Schwingungen der Moleküle eines festen Körpers um ihre Ruhelage nicht für alle Moleküle gleich, sondern ein Teil der Moleküle hat ein Energiequantum aufgenommen, ein anderer zwei usw. Wenn man nun die Annahme macht, dass die Moleküle in den verschiedenartigen Schwingungszuständen auch verschieden grosse Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit liefern, so ergibt sich aus diesen Annahmen eine Formel:

$$K = \frac{a(u+v)}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \tag{7}$$

worin ν die Schwingungszahl des Moleküls bedeutet und β eine Universalkonstante ist. Diese Formel ergibt zwar beim absoluten Nullpunkt die Leitfähigkeit 0, stellt aber sonst die Erfahrung nicht dar, was zum Teil daher rühren mag, dass andere Faktoren als der Schwingungszustand nicht in Betracht gezogen sind. Empirisch lässt sich

[1] Wainoff.

[2] Tubandt.

diese Formel (7) verbessern, indem man ansetzt:

$$K = \left[\frac{a(u+v)}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1}\right]^{\lambda}. \qquad (8)$$

Theoretisch wird diese Formel sich wohl erst dann verbessern lassen, wenn eine theoretische Behandlung der Viskosität und vielleicht noch anderer Faktoren möglich ist. Formel (8) lässt sich schliesslich noch für ein beschränktes Temperaturgebiet annähernd durch:

$$K = C_1 e^{\alpha T}$$

ausdrücken. Vielleicht gibt dieser Ausdruck auch nur den Teil der Leitfähigkeit wieder, der durch die eine Ionenart bewirkt wird, so dass man für die Leitfähigkeit der reinen Salze zu einem Ausdruck von der Form kommt:

$$K = C_1 e^{\alpha T} + C_2 e^{\beta T}. \qquad (9)$$

Eine theoretische Behandlung der Leitfähigkeit der Salzgemische war erst recht nicht möglich, da hier die Verhältnisse naturgemäss noch verwickelter liegen. Vielleicht lässt sich für die Leitfähigkeit eine Formel aufstellen:

$$K = C_1 e^{\alpha_1 T} + C_2 e^{\alpha_2 T} + C_3 e^{\alpha_3 T}, \qquad (10)$$

wenn es sich um Systeme von drei Ionenarten handelt.

Experimenteller Teil.

Um das Beobachtungsmaterial zu vervollständigen, wählten wir Salzpaare, deren Komponenten bei etwa 1000° schmelzen, um festzustellen, ob auch für sie die bei tiefer schmelzenden Salzen gefundenen Gesetzmässigkeiten gelten, und solche, deren Komponenten Verbindungen miteinander bilden, da diese Gruppe noch nicht untersucht worden ist.

Nicht anzuwenden war bei unseren Versuchen die Methode von Arndt[1]), da alle in Betracht kommenden Salze beim Erkalten aus dem Schmelzfluss auserordentlich stark rissig werden. Ausserdem erlangt Porzellan bei den von uns angewandten hohen Temperaturen selbst eine merkliche Leitfähigkeit, so dass diese diejenige der Versuchssubstanz weitgehend beeinflusst. Wir mussten deshalb mit gepressten Pulvern arbeiten, wobei eine kräftige Handspindelpresse

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 338 (1906).

ausreicht, genügend zusammenhängende Pillen zu liefern, deren Leitfähigkeitswerte um höchstens 10% voneinander abweichen.

Beträchtliche Schwierigkeiten bereitete die Befestigung der Pille im elektrischen Ofen, da die bisher hierfür verwandten Vorrichtungen für höhere Temperaturen nicht mehr geeignet waren. Nach verschiedenen misslungenen Versuchen wurde dann folgende Apparatur ausgearbeitet.

In die Röhre eines elektrischen Widerstandsröhrenofens von Heräus wurde von unten her eine Porzellanröhre eingeführt, die bis etwa zur Mitte des Ofens reichte, und die oben mit dem Deckel eines Rosetiegels verschlossen wurde. Auf diesen Deckel wurden mehrere passend zugeschnittene Asbestscheiben gelegt, und nun durch das Innere der Röhre und durch das Loch des Tiegeldeckels ein Platindraht eingeführt, dessen fein ausgehämmertes Ende auf die Asbestscheiben zu liegen kam. Hierauf wurde dann als Elektrode ein Platinblech gebracht, das zum Tragen der zu untersuchenden Pastille bestimmt war. Tantalbleche waren als Elektrodenmaterial ungeeignet. Auf die Pastille wurde als andere Elektrode ein zweites Platinblech gelegt, hierauf mehrere Asbestscheiben, weiterhin ein Rosetiegeldeckel und schliesslich eine Porzellanröhre, die oben aus dem Ofen herausragte und in einer Führungsröhre auf- und abbewegt werden konnte. In der Führungsröhre steckte ausserdem das Thermoelement. Die obere Röhre wurde durch ein Gewicht von 350 g beschwert, wodurch ein guter, stets gleichbleibender Kontakt gewährleistet wurde.

Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement in Verbindung mit einem Präzisionsmillivoltmeter benutzt. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke mit Hilfe von Wechselstrom.

Auf Reinheit der Präparate wurde besonders Wert gelegt. Die Gemische wurden durch Zusammenschmelzen genau abgewogener Mengen der Komponenten dargestellt. Die zu untersuchenden Pillen wurden im Ofen bis etwa 50° unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt, da hierbei die Salze etwas plastisch wurden, so dass sich nach genügend langer Zeit die Elektroden vollkommen glatt und fest anpressten. Dann wurden die Pillen einige Stunden etwa 50° unterhalb der Temperatur beginnender Leitfähigkeit gelassen, und nun die Temperatur ganz langsam gesteigert.

Das zuerst untersuchte Salzpaar Kaliumsulfat-Natriumsulfat bildet nach dem Zustandsdiagramm von Nacken[1]) eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen.

---

[1]) Zentralbl. f. Min. u. Geol. 301 (1907).

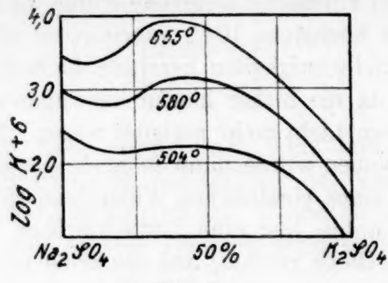


Fig. 1.

Tabelle 4.

Spez. Leitfähigkeit $K \cdot 10^6$.

t^0	Na_2SO_4	Mol % K_2SO_4									
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
266		0·295									
293		0·479									
320		1·02									
347	1·97	1·78									
374	2·83	2·19			0·776						
400	3·99	3·46	1·91		0·997	0·407					
426	6·46	4·47	3·24	2·19	1·59	0·759	0·204				
452	9·77	6·46	4·90	3·89	2·88	1·55	0·832		4·57	1·62	
478	14·8	10·5	8·71	8·13	7·59	4·07	2·51	6·31	7·59	2·63	
504	22·9	16·2	15·1	14·8	15·1	15·1	13·8	11·0	7·59	3·89	
530	34·7	23·4	21·4	22·4	25·7	25·1	21·4	16·2	11·5	5·75	
555	50·1	37·2	32·4	36·3	47·9	53·7	44·7	29·5	17·8	8·91	3·16
580	75·9	60·3	56·2	81·3	118	123	85·1	50·1	29·5	13·5	4·47
605	118	91·2	102	159	234	229	155	87·1	45·7	20·0	6·31
630	170	145	170	282	398	398	246	135	64·6	27·5	8·91
655	251	214	316	550	832	661	363	186	91·2	38·0	12·6
679	389	316	501	1000	1050	813	525	288	126	55·0	17·4
704	575	457	813	1910	1260	1020	741	398	182	75·9	24·0
728	871	692	1480	3160	1480	1260	977	562	257	105	33·9
752	1260	1070	2750	4900	1700	1480	1200	741	372	151	47·9
776	1910	1510	4680	7240	2000	1640	1410	1000	550	224	69·2
799	2880	2000	8320	9770	2400	1950	1660	1230	724	331	100
823	4170	2750	13500	17800	2880	2190	1950	1480	912	447	126
846	5250	4370			5750	2460	2240	1780	1200	603	174
869	10000					3470	2570	2190	1590	813	240
892							3310	2460	2090	1150	339
915								3240	2750	1590	513
937								9120	3630	2190	759
959									5500	3020	1150
981									9770	3980	1740
1003										6030	2460
1025										9120	3390
1046											4570
1068											6030

Tabelle 4 bringt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen. Aus den gefundenen Leitfähigkeitsisothermen ersieht man, dass Kaliumsulfat die Leitfähigkeit von Natriumsulfat erniedrigt, Natriumsulfat diejenige von Kaliumsulfat dagegen erhöht (Fig. 1). Die Leitfähigkeit de Gemische folgt nicht der Formel: $\log K = a + bt$.

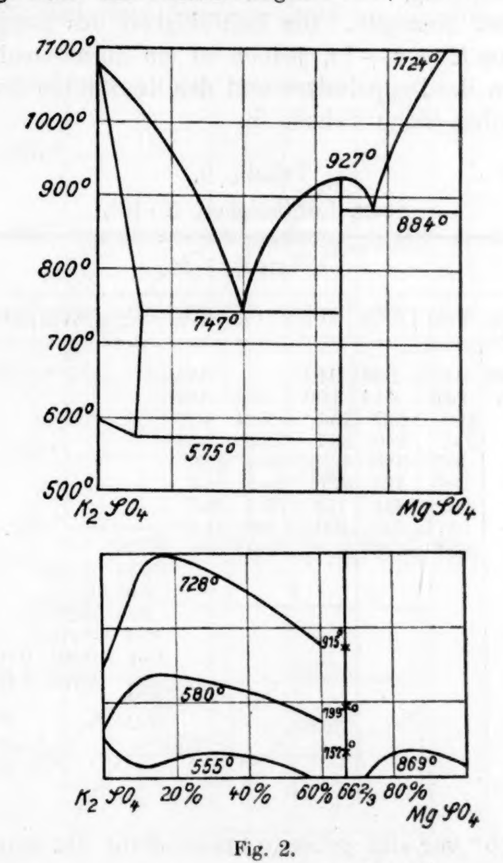


Fig. 2.

Als nächstes Salzpaar wurde das Paar Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat untersucht, dessen Zustandsdiagramm ebenfalls von Nacken[1]) aufgestellt wurde. Die beiden Salze bilden eine Verbindung

$$K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4,$$

das Doppelsalz und das reine Magnesiumsulfat sind vollkommen unmischbar, während das Kaliumsulfat mit dem Doppelsalz Mischkristalle

[1]) Göttinger Nachr. 602 (1907).

bis zu einer maximalen Konzentration von 6.35 % Kaliumsulfat bildet. Die hier gefundenen Isothermen zeigen das allgemein beobachtete starke Ansteigen im Bereich der Mischkristalle und einen sehr deutlichen Knick bei der Bildung des Doppelsalzes. Auffällig ist die Leitfähigkeitserniedrigung, die eintritt, wenn man zu dem Doppelsalz Magnesiumsulfat hinzugibt. Die Leitfähigkeit des Doppelsalzes folgt der Formel: $\log K = a + bt$, jedoch ist ein Zusammenhang zwischen den Konstanten des Doppelsalzes und den Konstanten der reinen Salze nicht festzustellen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.
Spez. Leitfähigkeit $K \cdot 10^6$.

t^0	Mol % K_2SO_4											
	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	33⅓%	30%	20%	10%	$MgSO_4$
530		0.776	0.912	1.38	0.832		0.355					
555	3.16	1.51	1.86	2.14	1.86	1.26	0.891					
580	4.47	19.5	21.9	20.9	13.5	7.94	4.79					
605	6.31	46.8	50.1	38.0	25.1	13.5	7.59					
630	8.91	81.3	100	70.8	41.7	21.4	12.0					
655	12.6	123	182	129	67.6	35.5	18.6					
679	17.4	186	331	224	112	60.3	28.8					
704	24.0	295	525	407	200	100	44.7					
728	33.9	537	1000	676	363	159	69.2	0.447				
752	47.9							2.14	0.126			
776	69.2							6.92	0.159			
799	100							9.55	0.209			
823	126							12.0	0.275		0.708	
846	174							15.1	0.501	0.708	0.912	1.05
869	240							19.5	0.724	2.40	2.34	1.45
892	339							28.2				1.86
915	513							55.0				2.57
937	759											3.55
959	1150											4.90
981	1740											6.61

Die bei 575° vor sich gehende Umwandlung übt einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Isothermen aus.

Das dritte von uns untersuchte Salzpaar Kaliumfluorid-Kaliumsulfat, dessen Zustandsdiagramm von Karandéeff[1]) aufgestellt worden ist, bildet eine Verbindung $KF \cdot K_2SO_4$, die mit den Komponenten vollkommen unmischbar ist. An den Isothermen (Fig. 3) sieht man, dass die Isothermen vollkommen unmischbarer Salze durchaus nicht immer geradlinig verlaufen müssen, ferner macht sich auch hier wieder

[1]) Zentralbl. f. Min. u. Geol. 728 (1909).

die Bildung der Verbindung durch einen deutlichen Knick bemerkbar. Die Leitfähigkeit der Verbindung folgt wieder der Formel:

$$\log K = a + bt \text{ (siehe Tabelle 6).}$$

Als viertes Salzpaar wurde das Salzpaar Kaliumsulfat-Lithiumsulfat untersucht, bei dem das Doppelsalz in der einen Komponente

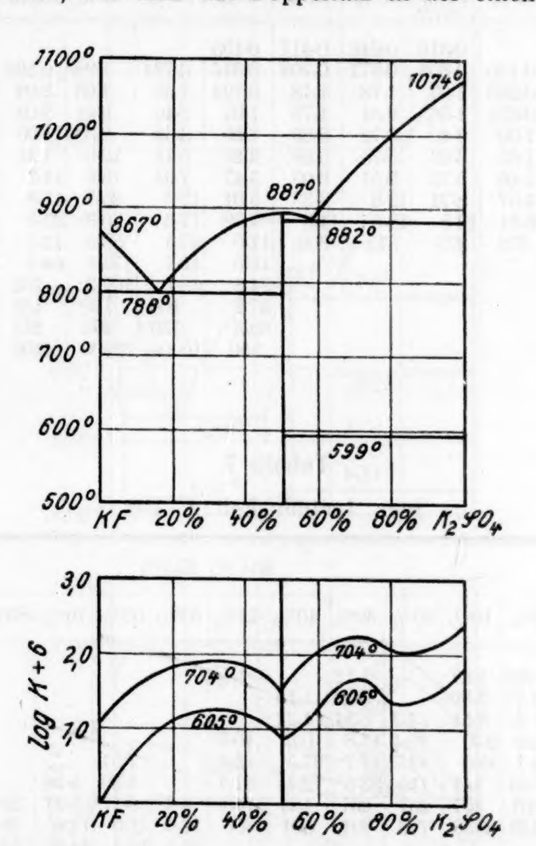


Fig. 3.

beschränkt löslich ist. Das Zustandsdiagramm dieses Salzpaares wurde von Nacken[1]) aufgestellt, der die Bildung eines Doppelsalzes von der Formel $K_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$ feststellte, welches mit Kaliumsulfat vollkommen unmischbar ist, während die Gemische von Doppelsalz und Lithiumsulfat eine Mischungslücke aufweisen. Auf den hier gefundenen Iso-

[1]) Neuns Jahrb. f. Min. u. Geol. Beilage — Bd. **24**, 1 (1907).

Tabelle 6.

Spez. Leitfähigkeit $K \cdot 10^6$.

t^0	KF	Mol % K_2SO_4									
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
555			0.316	0.646	0.417	0.195					3.16
580		0.170	0.603	0.977	0.708	0.316	0.724	1.95	0.562	0.661	4.47
605		0.363	1.07	1.78	1.18	0.724	1.55	4.68	2.09	2.63	6.31
630	0.178	0.631	1.66	2.51	1.78	1.07	2.40	6.61	3.09	4.17	8.91
655	0.324	1.00	2.40	3.72	2.69	1.59	3.55	9.33	4.90	6.61	12.6
679	0.617	1.55	3.63	5.75	3.98	2.29	5.13	12.9	7.41	10.0	17.4
704	1.15	2.46	5.75	8.51	6.03	3.47	7.94	18.6	11.2	15.5	24.0
728	2.04	4.07	8.71	12.6	9.33	5.01	12.0	25.7	17.8	24.6	33.9
752	3.80	6.31	13.5	18.6	14.8	7.59	17.8	36.3	27.5	36.3	47.9
776	7.24	372	275	315	309	11.0	27.5	52.5	42.7	57.5	69.2
799	12.6					16.6	41.7	74.1	64.6	89.1	100
823	24.6					24.6	66.1	107.2	102	138	126
846	46.8					37.2	105	166	155	214	174
869	4170					60.3	159	275	257	324	240
892						550	10000	22900	14100	5750	339

Tabelle 7.

Spez. Leitfähigkeit $K \cdot 10^6$.

t^0	Li_2SO_4	Mol % K_2SO_4											
		5%	10%	20%	30%	40%	45%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
347		0.933	1.27		1.12								
374		4.17	3.89		3.89	1.15							
400		11.5	8.51	13.2	8.51	4.27							
426		26.9	20.0	23.4	17.8	10.5	10.0						
452	11.2	66.1	55.0	42.7	41.7	27.5	25.1		1.51				
478	33.1	166	141	110	93.3	72.4	61.7		3.80	3.39		2.82	
504	120	501	407	251	257	159	148	4.47	6.17	6.31	20.9	8.13	
530	380	1349	2138	776	891	501	380	12.6	11.0	12.0	28.8	14.5	
555	1122							25.1	19.1	24.0	52.5	28.2	3.16
580	53700							44.7	36.3	43.7	110	50.1	4.47
605	57540							89.1	112	145	398	288	6.31
630	58880							204	282	398	832	501	8.91
655	64570							490	617	891	1660	1200	12.6
679	67610							977	1510	2190	3800	2510	17.4
704	74130							2290	3980	5750	9120	5750	24.0
728	75860												33.9
752	83180												47.9
776	85110												69.2
799	89130												100
823	93330												126
846	257000												174

thermen macht sich wieder die Bildung des Doppelsalzes durch einen deutlichen Knick bemerkbar, der Umwandlungspunkt des Kaliumsulfats zeigt sich durch eine grössere Lücke und Formänderung zwischen zwei aufeinander folgenden Isothermen. Im Bereich der Mischkristalle findet

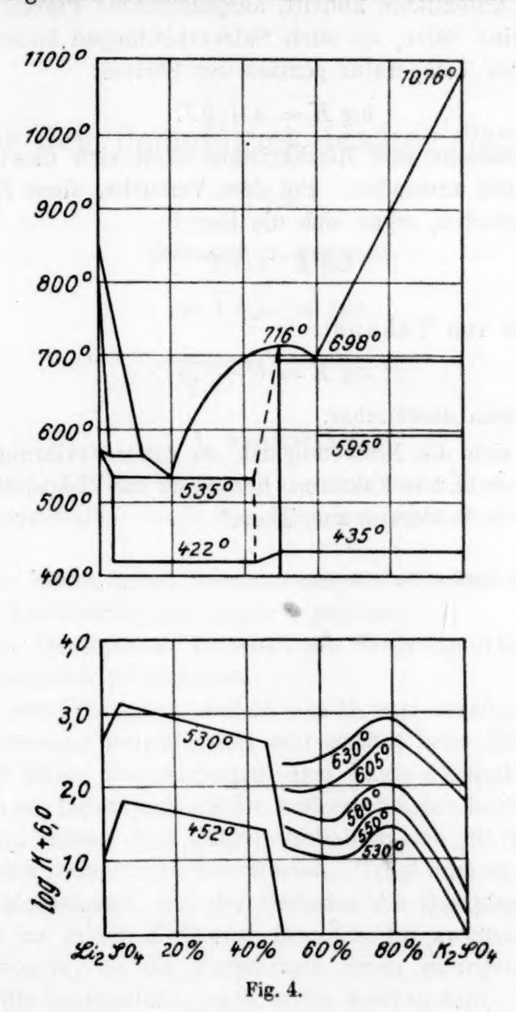


Fig. 4.

wieder ein starkes Ansteigen der Leitfähigkeit statt, in der Mischungslücke verlaufen die Isothermen wahrscheinlich geradlinig. Die Leitfähigkeit der Verbindung folgt wieder der Formel:

$$\log K = a + bt \text{ (siehe Tabelle 7).}$$

Zusammenfassung.

Die Form der Leitfähigkeitsisothermen lässt sich nur zum kleinsten Teil aus dem Zustandsdiagramm ableiten. Sicher ist, dass die Punkte, bei denen ein Eutektikum auftritt, ausgezeichnete Punkte sind.

Sowohl reine Salze, als auch Salzverbindungen ändern ihre Leitfähigkeit mit der Temperatur gemäss der Formel:

$$\log K = a + b\,T.$$

Auf Salzgemische und Mischkristalle lässt sich diese Formel im allgemeinen nicht anwenden. Bei dem Versuche, diese Formel theoretisch zu begründen, ergab sich die Regel:

$$\log K'' + b\,T''$$

ist konstant.

Die Formel von Tubandt:

$$\log K = C - \frac{d}{T}$$

ist nicht allgemein anwendbar.

Es ergibt sich die Notwendigkeit, zu einer Erklärung dieser Erscheinungen noch andere Faktoren, besonders die Viskosität, eingehend zu prüfen und in Rechnung zu ziehen.

Bonn, Chem. Institut der Universität.

Über den Dampfdruck binärer Gemische.

Von

Gerhard C. Schmidt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 8. 21.)

1. Einleitung.

Im Jahre 1908 hat Dolezalek[1]) eine neue Theorie der binären Gemische aufgestellt. Nach derselben hat man drei Fälle zu unterscheiden:

1. Beide Flüssigkeiten besitzen nur einfache Moleküle und gehen auch keine Verbindung ein (ideale Gemische).

2. Beide Flüssigkeiten bestehen aus Einfachmolekülen, verbinden sich aber chemisch miteinander.

3. Die eine Flüssigkeit besteht aus Monomolekülen, die zweite ist mehr oder weniger polymerisiert und zerfällt beim Mischen.

Weitere Fälle, wie derjenige, dass beide Flüssigkeiten polymerisiert sind usw. lassen sich auf die vorhergehenden leicht zurückführen. Entsprechend diesen drei Fällen verhalten sich die Flüssigkeiten in bezug auf den Dampfdruck verschieden. Trägt man auf der Abszissenachse den Molenbruch, auf der Ordinate die Dampfspannung auf, so erhält man im ersten Fall eine Gerade. Im zweiten Fall wird die Dampfdruckkurve, da die Verbindung einen geringeren Dampfdruck besitzt als die Bestandteile, nach unten konvex sein. Im dritten Falle muss die Dampfdruckkurve nach unten konkav verlaufen und zwar aus folgendem Grunde. Wird nämlich eine Flüssigkeit, welche ausser einfachen auch mehrfache Moleküle enthält, durch Zusatz einer zweiten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910).

monomolekularen verdünnt, so entstehen infolge der Verdünnung durch Dissoziation der Doppelmoleküle einfache Moleküle. Diese letzteren bewirken eine Erhöhung des Dampfdrucks, so dass die Tensionskurve stets oberhalb der Geraden verlaufen muss.

Über den Wert der Dolezalekschen Theorie gehen die Ansichten auseinander; während einige sie nur für ein Rechenschema halten, sind andere der Meinung, dass sie der richtige Ausdruck der Tatsachen sei. Namentlich die Schüler Dolezaleks haben sie durch umfangreiche Rechnungen und zahlreiche experimentelle Arbeiten zu stützen versucht. Ich habe von den Herren Rose, Burwinkel, Hövelmann und Keisker die Dampftensionen einer grossen Anzahl binärer Mischungen bestimmen lassen, um gewisse Folgerungen aus der Dolezalekschen Theorie zu prüfen. Die nachfolgende Arbeit gibt einen Auszug aus diesen Messungen.

2. Die Versuchsanordnung.

Zur Messung der Dampfdrucke stehen uns zwei Methoden zur Verfügung, die statische und dynamische. Die erste ist für Gemische verhältnismässig selten zur Anwendung gekommen und trotzdem sie theoretisch völlig einwandsfrei ist, vielfach ungünstig beurteilt worden, und zwar hauptsächlich weil es sehr schwer ist, die Substanz rein und luftfrei in das Barometer zu bringen. Dagegen kommt Kohnstamm[1]) bei einer ausführlichen Vergleichung der beiden Methoden zu dem Schluss, dass die von ihm ausgearbeitete Form der statischen Methode viel zuverlässiger ist als die dynamische, deren Genauigkeit nach seinen Messungen bedeutend kleiner ist, als gewöhnlich angenommen wird. Die dynamische Methode ist besonders von Zawidzki[2]) ausgearbeitet worden und seine Messungen gelten wohl allgemein als sehr zuverlässig. Da mir aber mehrere Bedenken gegen dieselbe kamen, habe ich Herrn Rose veranlasst, sie genau zu prüfen und mit der statischen zu vergleichen.

Die von Herrn Burwinkel ausgearbeitete statische Methode besteht in folgendem. An ein verkürztes Manometer ist, wie die Fig. 1 zeigt, ein dritter Schenkel, der ebenfalls geschlossen ist, unten am kleinen Schenkel des U-Rohrs seitlich angesetzt. Er liegt in einer den beiden geraden Schenkeln parallelen Ebene und bildet mit ihnen einen Winkel von ungefähr 40°. Der lange offene Schenkel besitzt

---

1) Diss., Amsterdam 1901.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129, 722 (1900).

am unteren Ende einen inneren Durchmesser von 27 mm, während alle anderen Rohrteile 12 mm weit sind. Oben befindet sich ein Schliff, so dass das Rohr leicht abgenommen und mit den übrigen Teilen des Apparats verbunden werden kann. Aus Gründen, die später angegeben werden, ist die Glaskuppe des schiefen Schenkels etwa 22 mm tiefer angebracht, als die des kleinen geraden Schenkels.

Die Handhabung des Apparats war folgende: Die beiden geschlossenen Rohre wurden mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber gefüllt und darauf wurde in den kleinen geraden Schenkel die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht. Tauchte man das Rohr in heisses Wasser oder Öl, so verdampfte ein Teil der Flüssigkeit; zugleich wurde die meiste absorbierte Luft frei und stieg nach oben. Die nicht verdampfte Substanz brachte ich durch entsprechendes Neigen des Rohres in den schiefen Schenkel und darauf die mit Dampf gemischte Luft in den offenen Schenkel, wo sie entwich. Die Flüssigkeit des schiefen Schenkels, die bedeutend weniger Luft als vorher enthielt, liess ich zurückfliessen in den geraden Schenkel, wo sie wieder ausgekocht wurde. Acht wurde darauf gegeben, dass nicht zuviel Dampf mit der Luft zum Entweichen gebracht wurde, damit sich die Zusammensetzung des Gemisches möglichst wenig änderte. Nach viermaligem Auskochen betrug der Druck der Luft, die sich noch in dem gesättigten Dampf befand, bei Zimmertemperatur im Durchschnitt 0·2 mm, in der Nähe des Siedepunkts zwischen 3—4 mm.

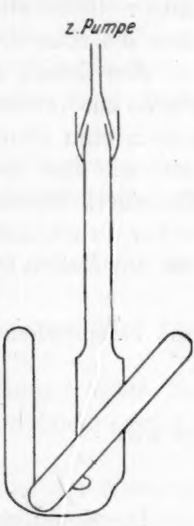


Fig. 1.

Der schiefe Schenkel wurde mit etwa doppelt soviel Flüssigkeit, wie der gerade, an dem die Ablesungen gemacht wurden, gefüllt. Die Quecksilberkuppe des letzteren musste, falls in beiden Rohren keine Luft enthalten war, mit der des ersteren in gleicher Höhe stehen. Dies war bei niederen Temperaturen fast stets der Fall; bei hohen Temperaturen traten kleine Differenzen D auf, die erlaubten, den Druck der Luft zu bestimmen. Da nämlich D durch den Gehalt der Luft verursacht war und da die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich oft ausgekocht war, also gleich viel Luft enthielt, so konnte man die Luftmenge proportional der Flüssigkeitsmenge setzen. Somit ist, wenn p den Dampfdruck, d den Druck der Luft in dem einen Schenkel, und λ das Verhältnis der Flüssigkeitsmenge in dem einen zu der im

anderen bedeutet

$$p + d - (p + \lambda d) = D \quad \text{oder} \quad d(1 - \lambda) = D.$$

Indem man λ mit dem Kathetometer mass, erhielt man den Drück der Luft d.

Die Bedingung für diese Korrektur ist, dass in dem geraden und schiefen Schenkel die vom Dampf erfüllten Volumina bei Gleichheit des Dampfdrucks mit dem äusseren Druck gleich gross sind; dies wurde erreicht, indem man das schiefe Rohr so anschmolz, dass ihre Kuppe tiefer stand als die des geraden, und zwar um soviel tiefer, dass die eben erwähnte Bedingung erfüllt war.

Der Gehalt des Dampfes an Luft wurde ausserdem noch in einigen Fällen zur Kontrolle nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz bestimmt, indem man einmal das Dampfvolumen v durch Hinzufügen von Hg in den mit dem Schliff versehenen Schenkel klein machte, das andere Mal durch Herausnehmen von Hg vergrösserte. Sei p der Dampfdruck, π der Druck der noch vorhandenen Luft, so ist der Gesamtdruck P, der am Manometer abgelesen wurde

$$p + \pi = P$$

und entsprechend bei verändertem Volumen

$$p + \pi' = P'.$$

Da

$$\pi : \pi' = v' : v,$$

so wird

$$\pi\left(1 - \frac{v}{v'}\right) = P - P'.$$

Die Messungen zeigten, dass es nicht statthaft ist, wie das häufig geschieht, die bei einer Temperatur gemessene Luftmenge als massgebend für alle Temperaturen anzusehen; denn bei höherer Temperatur entweicht mehr Gas aus der Flüssigkeit. Es muss vielmehr diese Luftmenge bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmt werden.

Das Rohr wurde mit Hilfe des Schliffs mit einer grossen Flasche (künstliche Atmosphäre) zur Druckausgleichung, ferner mit einer Pumpe und einem senkrecht stehenden Barometerrohr verbunden. Neben dem letzteren stand in demselben Quecksilbergefäss ein Barometer. Die Differenz in beiden mit Kathetometer oder Spiegel abgelesen, gab den Druck an. Für Drucke oberhalb einer Atmosphäre wurde ein langes offenes Manometer benutzt. Zur Messung des Dampfdrucks wurde das Rohr in ein grosses Wasser- bzw. Ölbad gebracht, und nachdem ein bestimmter Druck hergestellt war, die Temperatur langsam gesteigert. In dem Augenblick, wo die Hg-Kuppen in beiden geraden Schenkeln

gleich hoch standen, wurde das Thermometer abgelesen. Darauf wurde 1—2° höher erhitzt und langsam abkühlen gelassen, bis die *Hg*-Kuppen wieder gleich hoch standen und wiederum die Temperatur abgelesen.

An den direkt abgelesenen Zahlen mussten noch einige Korrekturen angebracht werden. Die Flüssigkeitsmenge musste auf *Hg* umgerechnet und die Quecksilbersäulen auf 0° reduziert werden. Dadurch, dass die Flüssigkeit unter Quecksilber ausgekocht wird, ändert sich hierbei ihre Zusammensetzung nur unwesentlich; dies wurde berücksichtigt, indem nach beendeter Beobachtung die Zusammensetzung mit Pulfrichs Refraktometer untersucht wurde. Bei Flüssigkeitsgemischen mit weit abstehenden Siedepunkten war die Änderung höchstens 0·5 %; im allgemeinen betrug sie 0·1—0·2 % oder noch weniger.

Das angewandte Verfahren hat gegenüber den bisher benutzten, bei denen die Flüssigkeit in das Toricellische Vakuum gebracht wird, sehr viele Vorteile:

1. Man braucht das *Hg* im Barometer nicht auszukochen und vollständig von Luft zu befreien.

2. Die im Vakuum zurückgebliebene kleine Luftmenge wird bestimmt.

3. Die Flüssigkeit wird unter *Hg* ausgekocht, verändert daher die Zusammensetzung sehr wenig, und diese Änderung kann leicht berücksichtigt werden.

4. Das ganze Verfahren der Füllung des Rohrs und der Messung ist sehr einfach und leicht auszuführen. Die Herrichtung der Röhre und eine Beobachtungsreihe nehmen nach einiger Übung nur 3 bis 4 Stunden in Anspruch.

Wegen des von Zawidzki ausgearbeiteten Verfahrens verweise ich auf die Originalabhandlung[1]).

3. Vergleich der statischen mit der dynamischen Methode.

Eingehende Versuche zeigten, dass der Zawidzkische Apparat eine Reihe von Mängeln besitzt, nämlich:

1. Es reibt sich die Luft bzw. der Dampf leicht an den langen Röhren, und infolgedessen finden Stauungen statt.

2. Die Siedetemperaturen hängen von der Stärke des Siedens ab, man weiss daher nicht, ob der Dampf überhitzt oder unterkühlt ist.

3. Die Siedetemperatur richtet sich nach der Stärke des elek-

[1]) Loc. cit.

trischen Stroms, der durch den elektrischen Siedeerleichterer geht. Offenbar rührt dies von der lokalen Überhitzung her, die durch die Joulesche Wärme des elektrischen Stroms hervorgerufen wird.

4. Das Sieden geht von der Stelle aus, wo der elektrische Strom den dünnen *Pt*-Draht des Siedeerleichterers erhitzt. Dieser befindet sich bei dem Zawidzkischen Apparat mehrere Zentimeter unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Es steht somit die Stelle, wo die Flüssigkeit siedet, nicht nur unter dem Druck der am Manometer abgelesenen Luft, sondern auch unter dem Druck einer beträchtlichen Flüssigkeitssäule. Es muss daher die Flüssigkeit, damit sie siedet, verhältnismässig stark überhitzt werden.

5. Die Zusammensetzung ändert sich während des Siedens.

Um die erste Fehlerquelle zu beseitigen, wurden die Verbindungsstücke und Schläuche sehr weit gewählt. Der zweite Mangel lässt sich nicht vollständig beseitigen, da man kein sicheres Zeichen dafür hat, ob der Dampf überhitzt oder unterkühlt ist. Da die Gefahr des Überhitzens grösser ist — die Badflüssigkeit hat stets eine etwas höhere Temperatur als dem Siedepunkt entspricht — liess man das Gemisch nur ganz langsam sieden. Um den dritten Fehler möglichst klein zu machen, wurde nur ein ganz schwacher Strom durch den Siedeerleichterer geschickt. Der vierte Fehler wurde zum grössten Teil dadurch beseitigt, dass man den Siedeerleichterer so einrichtete, dass das Sieden ein paar Millimeter unter der Oberfläche der Flüssigkeit stattfand. Auf den fünften Fehler komme ich gleich zurück.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt. Ich gebe zwei Beispiele und zwar

1. Für ein Gemisch, dessen Siedepunkte nahe beieinander liegen: Benzol 79·4° und Chloroform 60·6° und

2. für ein Gemisch, dessen Siedepunkte weit entfernt waren: Äthylacetat 76·0° und Isoamylacetat 139·5°. Die Beobachtungstemperatur betrug in beiden Fällen 30°.

In der ersten Reihe sind die nach der dynamischen Methode gefundenen Werte bald ein wenig grösser und bald ein wenig kleiner als die nach dem statischen Verfahren gemessenen Werte. Die Abweichung beträgt im Maximum 3 mm. Diese Ergebnisse zeigen, dass die dynamische Methode Werte liefern kann, die mit denen der statischen gut übereinstimmen. Die dynamische Methode zeigte ein leichtes Schwanken der zu demselben Druck beobachteten Einzelwerte; es liegt dies zum grössten Teil an der Unsicherheit des Siedepunkts, da man kein sicheres Kennzeichen dafür hat, ob der Dampf überhitzt

Chloroform-Benzol-Gemisch			Äthylacetat-Amylacetat		
$CHCl_3$ in %	$p_{dyn.}$ in mm	$p_{stat.}$ in mm	$CH_3CO_2C_2H_5$ in %	$p_{dyn.}$ in mm	$p_{stat.}$ in mm
0	123·5	124	0	—	7
10	127	126	10	—	31
20	134	132	20	44	47
30	142	143	30	57	61
40	152	154	40	72	73
50	167	166	50	81	82
60	177	177·5	60	89	90
70	194·5	195·5	70	99·5	101
80	211·5	214·5	80	109	111
90	232	233	90	117	118
100	252	249	100	119	118·5

oder unterkühlt ist. Auch bei der zweiten Reihe sind die Differenzen klein, aber die dynamische Methode liefert stets zu kleine Dampfdrucke. Bei diesem Gemisch, dessen Bestandteile einen sehr verschiedenen Siedepunkt haben, zeigte sich der oben erwähnte Fehler 5 sehr ausgeprägt. Trotzdem sich die Drucke zu Beginn des Siedens ausgeglichen hatten, musste der Manometerstand während des Überdestillierens um 2—4 mm geändert werden, damit die Flüssigkeit andauernd gleich stark siedete. Es erklärt sich dies daraus, dass die Flüssigkeit während des Destillierens ihre Zusammensetzung änderte, was der Vergleich der Zusammensetzung des Destillats mit der ursprünglichen Flüssigkeit bestätigte. Da Amylacetat schwerer siedet als Äthylacetat, so wird beim Destillieren ein an ersterem immer reicher werdendes Gemisch zurückbleiben. Da das aber schwerer siedet, so muss der Druck andauernd verkleinert werden, damit das Gemisch gleich stark weiter siedet. Man ist daher im Zweifel, welcher Druck der richtige ist. Auch bei den übrigen Gemischen machte sich dieser Einfluss geltend, aber lange nicht so stark, da die Siedepunkte näher beieinander lagen. Der Fehler lässt sich klein machen, indem man grosse Flüssigkeitsmengen anwendet — was das Verfahren aber verteuert — und nur wenig überdestilliert. Bei den obigen Versuchen wurden 170 ccm benutzt und nur 1 ccm überdestilliert; trotzdem somit nur verhältnismässig wenig überdestilliert wurde, war die Änderung der Zusammensetzung deutlich zu beobachten.

Fassen wir das Ergebnis dieses Abschnitts zusammen, so lautet es: Dem dynamischen Verfahren der Dampfdruckbestimmung bei Gemischen haftet eine Reihe von Fehlern an, die sich zwar klein machen, aber nicht ganz beseitigen lassen. Die Messungen sind ferner nicht frei

von Willkür. Da das neu ausgearbeitete statische Verfahren diese Fehler nicht besitzt, ferner viel leichter und schneller zu handhaben ist und mit bedeutend geringeren Mengen zu arbeiten erlaubt, also auch viel billiger ist, ist es dem dynamischen weit überlegen.

Die nachfolgenden Messungen wurden daher ausschliesslich nach der ersten Methode ausgeführt.

4. Die Messungen.

Von den Messungen teile ich nur einen kurzen Auszug mit und zwar nur die, bei denen die Dampfdrucke bis zu 4 Atm. gemessen worden sind. Die Messungen sind meistens mit verschiedenen Präparaten, die als purissima von Merck & Kahlbaum bezogen waren, ausgeführt. Sie wurden einer sorgfältigen Trocknung und fraktionierten Destillation unterworfen. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Isothermen; in der ersten Spalte steht unter N der Molbruch, in den folgenden die Drucke in Millimeter auf 0·5 mm abgerundet.

1. Benzol-Äthyläther.

N Äther	20°	40°	60°	70°
0	76·5	185·5	395·5	551·5
0·1	113·5	257·5	525	718
0·2	150	329·5	654	838
0·3	186·5	399	783	1061
0·4	222·5	471·5	911	1232
0·5	257·5	542·5	1052	1405
0·6	294	612·5	1184	1580
0·7	331·5	688	1320	1767
0·8	367	763	1460	1949
0·9	402·5	833	1599	2135
1·0	434·5	912	1721	2310

2. Benzol-Chloroform.

N $CHCl_3$	20°	40°	60°	80°	100°
0	76·5	185·5	394	755	1344
0·1	87	201	425	804	1442
0·2	95·5	216	459	863	1533
0·3	103·5	232	493	926	1629
0·4	111·5	249	533	990	1739
0·5	120	266	567	1053	1839
0·6	128	289	602	1122	1945
0·7	137	307	638	1193	2055
0·8	145	330	677	1264	2169
0·9	155	353	718	1338	2296
1·0	165	372	754	1408	2430

3. Benzol-Methylacetat.

$N\ CH_3CO_2CH_3$	20°	40°	60°	80°	90°
0	76·5	185·5	394	755	1015
0·1	94·5	228·5	473	905	1193
0·2	107	262	542	1032	1357
0·3	122	290	606	1142	1507
0·4	134	312	662	1246	1647
0·5	144·5	335	713	1340	1783
0·6	154	356	752	1420	1906
0·7	162	375	787	1488	2015
0·8	166	388	814	1543	2103
0·9	168	400	840	1592	2182
1·0	171	407	854	1620	2247

4. Methylacetat-Äthylacetat.

$N\ CH_3CO_2CH_3$	20°	40°	60°	80°	100°
0	90	211	463	918	1668
0·1	100	239	516	1012	1866
0·2	108·5	260	562	1092	2017
0·3	117	281	605	1163	2151
0·4	125	300	644	1233	2282
0·5	133	318	679	1304	2417
0·6	141	337·5	724	1373	2541
0·7	149	357	762	1437	2647
0·8	158	375	798	1500	2743
0·9	166	394	835	1547	—
1·0	171	407	854	1588	—

5. Benzol-Schwefelkohlenstoff.

$N\ CS_2$	20°	40°	60°	80°
0	76·5	185	394	755
0·1	108	248	503	921
0·2	139·5	300	595	1067
0·3	166	349	681	1212
0·4	188	390	762	1343
0·5	206	432	838	1475
0·6	228	471	909	1597
0·7	245	512	982	1713
0·8	264	552	1045	1825
0·9	282	590	1107	1932
1·0	297	617	1165	2030

6. Benzol-Toluol.

$N\ C_6H_6$	20°	40° *	60°	80°	100°	120°
0	24·5	64	148	299	571	973
0·1	30	77·5	172	346	650	1110
0·2	36	94	203	396	732	1243
0·3	41·5	109	229	443	812	1374
0·4	47	122	254	489	892	1502
0·5	51	136	278	535	972	1628
0·6	56	148	304	583	1048	1737
0·7	62	158	329	632	1128	1882
0·8	67·5	168	354	677	1207	2007
0·9	74	178	374	714	1283	2132
1·0	76·5	186	394	755	1344	2243

7. Toluol-Schwefelkohlenstoff.

$N\ CS_2$	20°	40°	60°	80°	90°
0	25	64	148	299	416
0·1	57·5	132	269	498	662
0·2	88	181	373	678	880
0·3	118	248	476	842	1103
0·4	145	297	575	1007	1325
0·5	173	350	674	1179	1545
0·6	198	403	772	1348	1762
0·7	223	458	871	1521	1971
0·8	248	510	970	1680	2180
0·9	274	563	1067	1857	2398
1·0	297	614	1162	2025	2613

8. Äthylalkohol-Methylalkohol.

$N\ CH_3OH$	20°	40°	60°	80°	100°
0	44	135	357	813	1701
0·1	49	147	382	858	1777
0·2	54	160	407	902	1853
0·3	59	172	432	948	1929
0·4	64	183	457	992	2005
0·5	69	195	482	1037	2082
0·6	74	206	504	1082	2157
0·7	79	218	529	1127	2234
0·8	84	230	553	1172	2312
0·9	89	242	578	1218	2388
1·0	94	254	601	1263	2464

9. Benzol-Methylalkohol.

$N\ CH_3OH$	20°	40°	60°	80°	100°
0	76·5	185·5	394	755	1344
0·1	106·5	266	622	1208	2150
0·2	128	329	742	1472	2658
0·3	139·5	356	802	1581	2845
0·4	144	362	811	1611	2875
0·5	145·5	365	816	1627	2889
0·6	145	367	827	1631	2894
0·7	145	363	824	1622	2884
0·8	141·5	348	782	1581	2837
0·9	123	309	718	1490	2723
1·0	94	254	601	1263	2464

10. Chloroform-Schwefelkohlenstoff.

$N\ CS_2$	20°	40°	60°	80°
0	165	371	754	1408
0·1	195	422	825	1528
0·2	220	467	887	1627
0·3	242	504	943	1711
0·4	258	532	992	1782
0·5	271	559	1038	1850
0·6	280	584	1077	1910
0·7	288	603	1106	1960
0·8	293	610	1128	1994
0·9	295	612	1142	2012
1·0	297	614	1162	2025

11. Aceton-Chloroform.

$N\ CHCl_3$	0°	20°	40°	55°
0	69	180·5	420	732
0·1	65	168	404	690
0·2	60·5	158	375	656
0·3	56·5	148	350	620
0·4	55	139·5	327	598
0·5	54	134	320	579
0·6	53·5	133	318	573
0·7	53·5	134·5	322	580
0·8	55	144	337	597
0·9	57	148	345	606
1·0	61	157	366	625

5. Ergebnisse.

Wir tragen die Molbrüche als Abszissen und die Dampfdrucke als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatennetz ein und erhalten dann ebenso wie aus den vorstehenden Tabellen folgende Ergebnisse:

1. Das Gemisch Methylalkohol-Äthylalkohol gibt bis zu den höchsten untersuchten Temperaturen Gerade.

2. Die Gemische Benzol-Äther und Benzol-Chloroform geben bis ungefähr 30° Gerade, bei höherer Temperatur dagegen Kurven, die nach unten konvex verlaufen; je höher die Temperatur ist, um so stärker tritt die Konvexität auf.

3. Das Gemisch Aceton-Chloroform gilt bei 0° eine Gerade, bei höheren Temperaturen Kurven die nach unten konvex verlaufen. Auch hier ist der Einfluss der Temperatur sehr ausgeprägt insofern, als die Konvexität mit steigender Temperatur zunimmt.

4. Bei den Gemengen Benzol-Toluol und Athylacetat-Methylacetat sind die Dampfdruckkurven bei tiefen Temperaturen gerade, bei höheren Temperaturen verlaufen sie dagegen konkav nach unten. Die Konkavität ist um so schärfer ausgeprägt, je höher die Temperatur ist.

5. Benzol-Methylacetat gibt bei 0° eine Gerade, bei höheren Temperaturen ist die Kurve konkav nach unten.

6. Bei den Gemischen Benzol-Schwefelkohlenstoff, Toluol-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Methylalkohol sind selbst bei 0° die Kurven konkav nach unten. Je höher die Temperatur ist, um so stärker ist die Konkavität ausgebildet; besonders ausgeprägt ist sie bei Benzol-Methylalkohol.

Aus der Tatsache, dass, je höher die Temperatur ist, die Konkavität bzw. Konvexität um so ausgeprägter ist, lässt sich der Schluss ziehen, der allerdings, weil extrapoliert, nicht absolut sicher ist: Für jedes Flüssigkeitsgemisch gibt es Temperaturen, bei denen die Beziehung zwischen Dampfdruck und Molverhältnis sich durch eine Gerade darstellen lässt; sie liegen im allgemeinen bei tiefen Temperaturen.

6. Prüfung der Dolezalekschen Theorie.

Der erste Satz der Dolezalekschen Theorie lautet: Zwei Flüssigkeiten, die nur aus Monomolekülen bestehen und keine Verbindung miteinander eingehen, geben bei allen Temperaturen Gerade. Offenbar darf man diesen Satz nicht umkehren: Geben zwei Flüssigkeiten Gerade,

so bestehen beide aus einfachen Molekülen. Denn manche Lösungsmittel geben mit der Gefrierpunktserniedrigungsmethode zu grosse Molekulargewichte, sie vermögen also die Doppelmoleküle nicht zu zersprengen. Bringt man daher zu einer Flüssigkeit A, die aus Monomolekülen besteht, eine zweite B, die mehr oder weniger assoziiert ist, so wird, falls A auf B nicht dissoziierend wirkt und beide auch keine Verbindung miteinander eingehen, die Dampfdruckkurve eine Gerade sein. Ein gutes Beispiel hierfür haben wir in dem Gemisch Methylalkohol-Äthylalkohol, die bei allen Temperaturen Gerade sind. Wenn überhaupt die Theorie von dem molekularen Aufbau einen richtigen Kern enthält, so wird man diese beiden Alkohole als assoziiert ansehen.

Dolezalek nimmt nun an, dass Benzol nur aus Monomolekülen besteht und schliesst, dass alle Flüssigkeiten, die mit Benzol Gerade geben, nur aus Monomolekülen bestehen. Selbst wenn wir zugeben, dass Benzol nur Monomoleküle enthält, so ist der weitere Schluss Dolezaleks unstatthaft; denn wenn die zugesetzte Menge assoziiert ist und das Benzol die Doppel- usw. Moleküle nicht zu zersprengen vermag, so wird man auch eine Gerade bekommen. Fassen wir zusammen, so lassen sich gegen den ersten Satz der Theorie folgende Einwände erheben:

1. Die Annahme, dass Benzol nur aus Monomolekülen besteht, ist willkürlich.

2. Der Schluss, dass alle Flüssigkeiten, welche mit Benzol gerade Dampfdruckkurven geben, ebenfalls aus Monomolekülen bestehen, ist nicht bindend.

3. Bei tiefen Temperaturen geben alle Flüssigkeitsgemische Gerade (also auch mit Benzol); somit müssten alle Flüssigkeiten nach Dolezalek bei tiefen Temperaturen aus Monomolekülen bestehen.

4. Selbst Flüssigkeiten, welche nach allgemeiner Annahme assoziiert sind, geben innerhalb weiter Temperaturgrenzen Gerade; somit lässt sich aus dem geradlinigen Verlauf gar kein Schluss auf die Molekulargrösse im flüssigen Zustand ziehen.

Der zweite Satz der Dolezalekschen Theorie lautet: Beide Flüssigkeiten bestehen aus einfachen Molekülen, verbinden sich aber chemisch miteinander; in diesem Fall ist die Dampfdruckkurve nach unten konvex. Beispiele hierfür liefern uns die Gemische Benzol-Chloroform und Benzol-Äther. Dolezalek schliesst aus dem geradlinigen Verlauf der Kurve bei niederer Temperatur, dass tatsächlich $CHCl_3$ nur aus Ein-

fachmolekülen besteht[1]) und für Äther wird ausdrücklich dasselbe betont[2]). Der geradlinige Verlauf der Kurve bei tiefen Temperaturen bei den $C_6H_6—CHCl_3$-Gemischen spricht ja ebenfalls zugunsten dieser Auffassung. Aber bei höheren Temperaturen wird die Kurve nach unten konvex, also muss sich nach Dolezalek eine Verbindung dieser beiden bilden und zwar je höher die Temperatur ist, in um so stärkerem Masse, während man umgekehrt einen Zerfall der Verbindung bei höherer Temperatur erwarten sollte.

Die Abweichungen von der Geraden sind in diesen beiden Fällen nicht gross und man könnte den Einwand erheben, dass Beobachtungsfehler usw. den Verlauf der Kurve gefälscht haben. Wir wenden uns deswegen einem Gemisch zu, welches viel stärker gekrümmt ist, Aceton-Chloroform. Auch dieses Gemisch hat Dolezalek aus den Messungen von Zawidzki allerdings nur für eine einzige Temperatur berechnet[3]). Von der Verbindung, die hierbei entstehen soll, sagt Dolezalek ausdrücklich: Aus der Tatsache, dass die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung entsteht, muss notwendig auf eine Verminderung ihrer Konzentration mit steigender Temperatur geschlossen werden. Die Totaldruckkurve muss sich also bei steigender Temperatur immer mehr einer Geraden nähern. Das ist aber durchaus nicht der Fall.

Dasselbe ergibt sich, wenn man die Gleichgewichtskonstante der Gleichung

$$\text{Aceton} + \text{Chloroform} \rightleftarrows \text{Acetonchloroform}$$

berechnet; sie nimmt zwischen 0—55° (die Beobachtungen gehen nicht weiter) jedenfalls nicht ab; eine Verminderung der Konzentration der Verbindung findet also bei höherer Temperatur, wie man erwarten sollte, nicht statt.

Wir fassen zusammen: Bei den Gemischen, bei denen sich nach Dolezalek eine Verbindung bilden soll, die bei höherer Temperatur zerfällt, spricht der Verlauf der Dampfdruckkurve bei Steigerung der Temperatur nicht zugunsten dieser Auffassung.

Der dritte Satz Dolezaleks lautet: Die eine Flüssigkeit besteht nur aus Monomolekülen, die andere ist assoziiert; in diesem Fall ist die Dampfdruckkurve nach unten konkav. Da aber bei Erhöhung der Temperatur die Bimoleküle zerfallen, so muss die Abweichung von der Geraden bei Erhöhung der Temperatur immer kleiner werden, bis sie

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 733 (1908).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 739 (1908); **71**, 192 (1910).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 734 (1908).

schliesslich in eine Gerade übergeht. A. Schulze[1]) hat mit dem Gemisch Benzol-Toluol hierfür ein Beispiel gegeben. Aus Messungen von Mangold berechnet er, dass Toluol bei 20° C. 50% Bimoleküle enthält, bei 50° nur noch 8% und bei 60° sich rein monomolekular verhält. Auf dies unwahrscheinliche Ergebnis — Benzol soll bei 10° nur Monomoleküle enthalten, das in jeder Hinsicht ähnliche Toluol dagegen bei dieser Temperatnr fast ganz polymerisiert sein — will ich nicht näher eingehen. Die auf S. 72 mitgeteilten Messungen stehen mit denen von Mangold in schroffem Widerspruch. Mangold hat die statische Methode von Regnault angewandt. Angaben fehlen, wie er die Flüssigkeiten von Luft befreit und sie luftfrei in das Barometer gebracht hat, bzw. wie er, falls er sie ausgekocht, die hierbei eintretende Änderung der Zusammensetzung berücksichtigt hat. Da die im hiesigen Institut von verschiedenen Beobachtern und mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Messungen zu denselben Werten geführt haben, so halte ich sie für zuverlässig. Es zeigt sich nun ganz im Gegensatz zu Mangold: Bei 20° sind die Abweichungen von einer Geraden sehr klein, so dass man die Isothermen unbedenklich durch eine Gerade darstellen kann. Die bei 40° auftretende kleine Abweichung bleibt bis zur höchsten erreichten Temperatur von 120° bestehen.

Das ganze übrige Beobachtungsmaterial spricht ebenfalls entschieden zu Ungunsten der Dolezalekschen Theorie. Ich kann mich daher kurz fassen, da der Verlauf der Isothermen bereits in 5. geschildert ist. In keinem der in Betracht kommenden Fälle gehen, wie es die Dolezaleksche Theorie verlangt, die Kurven bei Erhöhung der Temperatur in Gerade über, im Gegenteil, die Krümmung wird immer ausgeprägter.

7. Schluss.

Die Dolezaleksche Theorie führt zu Folgerungen, die durch den Versuch nicht bestätigt werden. Sie kann deswegen als ein Ausdruck der Tatsachen nicht angesehen werden. Wahrscheinlich enthält sie einen richtigen Kern, insofern sie eine Erklärung für den allgemeinen Verlauf der Isothermen von Gemischen gibt, aber in quantitativer Hinsicht versagt sie völlig.

Ergebnisse.

1. Es wird eine neue, einfache statische Methode zur Messung des Dampfdrucks von Flüssigkeiten beschrieben.

---

[1]) Ann. d. Physik **59**, 73 (1919).

2. Die dynamische Methode zur Messung des Dampfdrucks von Gemischen gibt nur einigermassen brauchbare Resultate bei Innehaltung von ganz bestimmten Bedingungen; sie ist in jeder Hinsicht der neuen statischen Methode unterlegen.

3. Es werden die Dampfdrucke der folgenden Gemische bis etwa 4 Atmosphären gemessen: Benzol-Äthyläther, Benzol-Chloroform, Benzol-Methylacetat, Methylacetat-Äthylacetat, Benzol-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Toluol, Toluol-Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol-Methylalkohol, Benzol-Methylalkohol, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Aceton-Chloroform.

4. Eine Reihe von Folgerungen aus der Dolezalekschen Theorie der binären Gemische, welche sich auf den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Isothermen beziehen, wird durch die Versuche nicht bestätigt. Die Theorie kann daher nicht länger aufrecht erhalten werden.

Münster i. Westf., Physikal. Institut.
11. August.

I.

Sich schneidende Dampfdruckkurven und Folgerungen daraus.

Von

Carl von Rechenberg.

(Eingegangen am 9. 8. 21.)

Für ein grösseres demnächst erscheinendes Werk über Destillation habe ich die gesamten bisher veröffentlichten Dampfdruckbestimmungen chemischer, hauptsächlich organischer Verbindungen gesammelt, soweit mindestens zwei zuverlässige Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen vorlagen, daraus nach Dührings Gesetz[1]) die Kurven berechnet und sie nach ihrem normalen Siedepunkt geordnet zusammengestellt.

Vergleicht man benachbarte Kurven, so lässt sich leicht erkennen, ob sie ähnlichen oder verschiedenen Verlauf haben, ob die Dampfdruckänderungen bei gleicher Temperaturänderung gleich oder ungleich sind. Ich habe so Kurve für Kurve verglichen. Das Ergebnis mit seinen Schlussfolgerungen lege ich im folgenden vor. Es scheint mir einigen Wert zu haben, weil es ein Licht auf den molekularen Aufbau der flüssigen Formart wirft, aber auch in praktischer Hinsicht, weil es erkennen lässt, was für Flüssigkeitsgemische einen Minimumsiedepunkt haben. Das Material umfasste 490 Kurven.

Wenn sich zwei Dampfdruckkurven decken, müssen beider Dampfdrucke von Anfang bis zu Ende bei gleichen Temperaturen gleich gross sein. Hierfür ist kein Beispiel zu finden, wohl aber gibt es solche für teilweise Deckung. Ebensowenig ist ein Beispiel für vollständig genaue

---

[1]) C. v. Rechenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 154 (1920).

Parallelität vorhanden, wohl aber deren für teilweise. Am häufigsten ist zu finden, dass die Kurven bei weiter voneinander abweichenden Siedepunkten auseinandergehen oder sich bei näher aneinander liegenden schneiden.

Vergleichen wir z. B. Methylalkohol und *n*-Hexan. Methylalkohol hat bei — 60° einen Dampfdruck von 0·218 mm, *n*-Hexan von 0·625 mm. Verfolgen wir nun beider Dampfdrucke von 10° zu 10°, so bleibt der von Methylalkohol immer niedriger, bis zur Temperatur von + 50°, wo es einen höheren Druck äussert, nämlich 410·6 mm, gegenüber 400·9 mm von *n*-Hexan. Beide Kurven schneiden sich also zwischen 40° und 50°. Oder vergleichen wir Methylalkohol mit dem unter Atmosphärendruck niedriger siedenden Diisopropyl. Auch hier ist der temperaturgleiche Druck zuerst kleiner, um mehr und mehr anzuschwellen, bis schliesslich die Methylalkoholkurve die Diisopropylkurve erreicht und zwischen 80° und 90° schneidet. Der Schnittpunkt liegt hier höher als beider normale Siedepunkte. In beiden Fällen ist es der Methylalkohol, der zuerst einen kleineren Dampfdruck hat, aber wegen seiner grösseren Druckzunahme beim Erwärmen die andere Kurve einholt und schneidet.

Derartig sich schneidende Kurvenpaare bietet die Kurvensammlung in sehr grosser Menge. Ich habe gegen 2000 festgestellt. Ein Teil von ihnen hat den Schnittpunkt unterhalb des normalen Siedepunktes, der andere oberhalb.

Es ist nicht gut möglich, alle sich schneidenden Kurven wiederzugeben; nur eine Anzahl bemerkenswerter Beispiele seien angeführt, um einen Begriff zu geben, was für Verbindungen sich in ihren Dampfdruck- oder Siedepunktkurven kreuzen, und was für Unterschiede der normalen Siedepunkte der in ihren Kurven sich schneidenden Verbindungen vorkommen können. Die mit einem Sternchen „*“ versehenen Verbindungen haben Dampfdruckkurven, die auf nicht völlig genauen Laboratoriumsbestimmungen beruhen.

Sich schneidende Dampfdruckkurven.

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff . . .	78·3	46·25	210 u. 220	27555 u. 31519
„ Äthylformiat	„	54·46	180 u. 190	15358 u. 18052

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Äthylalkohol, Methylacetat	78·3	57·15	140 u. 150	7100 u. 7326
„ Diisopropyl	„	58·08	140 u. 150	5717 u. 6884
„ *n*-Hexan	„	69·00	110	2357
„ Tetrachlorkohlenstoff	„	76·82	110 u. 120	2356 u. 2391
„ Äthylacetat	„	77·12	80 u. 90	835 u. 1134
„ Methylpropionat	„	79·82	70	544
„ Benzol	„	80·49	70	543
„ Cyklohexan	„	80·81	70	541
„ Propylformiat	„	81·25	60 u. 70	368 u. 521
„ Äthylenchlorid	„	83·70	50 u. 60	236 u. 347
„ Fluorbenzol	„	85·14	50 u. 60	225 u. 331
„ Dipropargyl*	„	85·4	40	133
„ Trichloräthylen	„	86·41	40 u. 50	146 u. 218
„ Triäthylamin	„	89·50	40	133
„ Dipropyläther	„	89·65	30 u. 40	82 u. 129
„ Isopropyljodid	„	89·87	40	133
„ Methylisobutyrat	„	92·66	0 u. 10	12·13 u. 22·5
„ *n*-Heptan	„	98·61	0	11·58
„ Diisobutyl	„	109·22	— 50	0·120
Benzol, Cyklohexan	80·49	80·81	60	388
n-Propylalkohol, *n*-Hexan	97·52	69·00	210	15576
„ Tetrachlorkohlenstoff	„	76·82	160 u. 170	5539 u. 6641
„ Äthylacetat	„	77·12	200 u. 210	13200 u. 15565
„ Methylpropionat	„	79·82	180 u. 190	8737 u. 10420
„ Benzol	„	80·49	160 u. 170	5300 u. 6386
„ Cyklohexan	„	80·81	150 u. 160	4123 u. 5028
„ Propylformiat	„	81·25	170 u. 180	6797 u. 8177
„ Fluorbenzol	„	85·14	140 u. 150	3172 u. 3929
„ Methylisobutyrat	„	92·66	110 u. 120	1270 u. 1662
„ Isobutylformiat	„	97·68	90 u. 100	596 u. 816
„ Chloral	„	97·83	90 u. 100	592 u. 813
„ *n*-Heptan	„	98·61	90 u. 100	583 u. 793
„ Äthylpropionat	„	99·17	90	566
„ Wasser	„	100·0	60 u. 70	149 u. 233
„ Ameisensäure	„	100·6	80 u. 90	393 u. 549
„ Diäthylenäther*	„	101·3	80 u. 90	384 u. 532
„ Propylacetat	„	102·00	70 u. 80	256 u. 371
„ *n*-Propyljodid	„	102·57	80 u. 90	377 u. 518
„ Methyl-*n*-butyrat	„	102·86	70 u. 80	249 u. 361
„ Acetal*	„	103·54	70 u. 80	249 u. 358
„ Diisobutyl	„	109·22	50 u. 60	95 u. 145
„ Äthylisobutyrat	„	109·88	30 u. 40	30 u. 49

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
n-Propylalkohol, Toluol	97·52	110·56	50 u. 60	93 u. 141
„ Isoacethylchlorid	„	114·03	50 u. 60	92 u. 136
„ Pyridin*	„	115·50	20 u. 30	14·9 u. 26·3
„ Isobutylacetat	„	116·09	— 10 u. 0	1·56 u. 3·25
„ Methylvalerianat*	„	118·46	20	14·5
„ Tetrachloräthylen	„	118·56	20 u. 30	14·5 u. 25·1
„ Essigsäure	„	118·70	0 u. 10	3·50 u. 6·34
Äthylbutyrat, Isopropylisobutyrat	119·61	120·78	50 u. 60	56·5 u. 89·7
Propylpropionat, Isoamylformiat*	122·41	123·97	80	184
„ *n*-Oktan	„	125·44	40 u. 50	30·8 u. 49
Isoamylalkohol, *n*-Oktan	130·58	125·44	150 u. 160	1420 u. 1807
„ Mesityloxyd	„	130·2	130 u. 140	755 u. 1025
„ Isotetrachloräthan	„	130·56	130 u. 140	748 u. 976
„ Oktin*	„	131·61	110 u. 120	359 u. 514
„ Äthylenbromid	„	131·95	120 u. 130	542 u. 721
„ Chlorbenzol	„	132·05	120 u. 130	541 u. 719
„ Propylisobutyrat	„	133·9	110 u. 120	370 u. 503
„ Äthylvalerianat	„	134·35	110 u. 120	365 u. 495
„ Essigsäureanhydrid	„	136·4	90	149
„ Äthylbenzol	„	136·6	110 u. 120	353 u. 474
„ Isobutylpropionat	„	136·8	90 u. 100	166 u. 227
„ Monobromaceton*	„	138·38	100 u. 110	231 u. 317
„ *p*-Xylol	„	138·40	100 u. 110	236 u. 332
„ Allylsulfid*	„	136·6	100 u. 110	239 u. 333
„ *m*-Xylol	„	139·0	90 u. 100	161 u. 229
„ Diisobutylamin*	„	139·50	90 u. 100	159 u. 225
„ Propionsäure	„	140·35	40 u. 50	10·1 u. 17·7
„ Propylenbromid	„	141·54	90 u. 100	155 u. 219
„ Propylbutyrat	„	142·47	70 u. 80	55·8 u. 87·5
„ *o*-Xylol	„	142·64	80 u. 90	97·8 u. 144
„ Styrol*	„	144·0	70 u. 80	56 u. 87
„ sym. Tetrachloräthan	„	145·17	70 u. 80	56 u. 86
„ Isobutylisobutyrat	„	146·51	60 u. 70	34 u. 53
„ Amylnitrat	„	147·50	40 u. 50	10 u. 17
„ *n*-Nonan	„	149·48	50 u. 60	19 u. 31·6
„ Allylsenföl	„	150·70	30 u. 40	4·8 u. 9·0
„ Anisol*	„	153·80	20 u. 30	2·4 u. 4·6
„ α-Pinen	„	154·75	50 u. 60	17·9 u. 29·3
„ Isopropylbenzol	„	155·10	40 u. 50	10·0 u. 17·3
„ Brombenzol	„	156·04	40 u. 50	9·8 u. 17·0
„ Pentachloräthan	„	158·20	30 u. 40	4·9 u. 8·8
Methylheptenon, *n*-Dekan	173·11	173	180	908

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Methylheptenon, *p*-Dichlorbenzol	173·11	173·79	150	402
„ Cineol	„	176·4	110 u. 120	108 u. 153
„ *p*-Cymol*	„	176·8	100	71
„ Dipenten*	„	177·6	80 u. 90	30·5 u. 46·1
„ *o*-Bromtoluol	„	180·65	50 u. 60	6·1 u. 10·6
α-Phillandren, Cineol	175·79	176·4	100 u. 130	70 u. 200
„ *p*-Cymol*	„	176·8	100 u. 130	70 u. 200
„ Dipenten*	„	177·6	100 u. 130	70 u. 200
„ Benzaldehyd	„	178·07	50 u. 60	5·5 u. 9·7
„ *o*-Bromtoluol	„	180·65	80 u. 90	28 u. 42
Cineol (Eucalyptol), *p*-Cymol, Dipenten (Limonen)	176·4 176·5 177·6	Die Kurven laufen in sehr geringem Abstand nahezu parallel.		
Phenol, Benzylamin*	182·24	183·0	140 u. 180	300 u. 700
„ *m*-Bromtoluol	„	183·87	160 u. 170	408 u. 533
„ Anilin	„	184·1	150	290
„ Dimethyläthylbenzol*	„	184·20	110 u. 180	70 u. 700
„ *p*-Bromtoluol	„	184·35	160 u. 170	403 u. 52[illegible]
„ Dimethyl-*o*-toluidin	„	184·7	150 u. 160	294 u. 393
„ Benzyläthyläther*	„	185	130 u. 170	290 u. 400
„ Äthyl-*p*-xylol*	„	188·35	120 u. 160	290 u. 400
„ Jodbenzol	„	188·27	130 u. 140	149 u. 205
„ Trimethylphosphat	„	190·68	60	4·36
„ Benzonitril	„	191·00	110 u. 120	63 u. 93
„ Tricyklodekan*	„	192·53	100 u. 110	42 u. 62
„ Jodcyklohexan*	„	192·73	120 u. 140	98 u. 140
„ Äthenbrenzkatechin*	„	193	100 u. 110	40 u. 63
„ Dimethylanilin	„	193·19	60 u. 70	4·4 u. 7·9
„ Fenchon	„	193·53	100 u. 110	42 u. 63
„ *o*-Thiokresol*	„	194·3	90 u. 100	25 u. 39
„ *n*-Undekan	„	194·5	70 u. 80	8·7 u. 14·7
„ *p*-Thiokresol*	„	195·0	70 u. 80	8·4 u. 14·4
„ *p*-Äthylisopropylbenzol	„	195·89	80 u. 90	15·2 u. 24·2
„ Salicylaldehyd	„	196·70	70	8·1
„ Benzoylchlorid	„	197·21	60 u. 70	4·5 u. 7·9
„ *n*-Nonylaldehyd*	„	etwa 200	80 u. 90	15 u. 23·5
Anilin, *m*-Bromtoluol	184·10	183·87	180 u. 190	691 u. 833
„ Dimethyläthylbenzol*	„	184·20	180	684
„ *p*-Bromtoluol	„	184·35	180	684
„ Benzyläthyläther*	„	185	150 u. 160	290 u. 400
„ Dimethyl-*o*-toluidin	„	184·7	160	393
„ Äthyl-*p*-xylol*	„	185·55	150 u. 160	290 u. 399

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Anilin, Jodbenzol	184·10	188·27	130	149
„ Benzonitril	„	191·00	70 u. 80	10·8 u. 17·8
„ Tricyklodekan*	„	192·53	70 u. 80	10·7 u. 17·6
„ Jodcyklohexan*	„	192·73	100 u. 110	47 u. 61
„ Fenchon	„	193·53	80	18
„ *o*-Thiokresol*	„	194·3	50	3·16
n-Valeriansäure, *m*-Bromtoluol	184·8	183·87	180 u. 190	691 u. 883
„ Anilin	„	184·10	180 u. 190	683 u. 885
„ Dimethyläthylbenzol*	„	184·20	180 u. 190	658 u. 877
„ *p*-Bromtoluol	„	184·35	180 u. 190	683 u. 872
Dimethyl-*o*-toluidin	„	184·7	180 u. 190	675 u. 867
„ *α*-Crotonsäure	„	185	170 u. 180	470 u. 652
„ Benzyläthyläther*	„	185	180 u. 190	670 u. 860
„ Äthyl-*p*-xylol*	„	185·55	180 u. 190	663 u. 846
„ Crotylsulfid*	„	186·5	140 u. 180	200 u. 690
„ Jodbenzol	„	188·27	170 u. 180	480 u. 690
„ *o*-Kresol	„	190·67	140 u. 150	163 u. 228
„ Trimethylphosphat	„	190·68	150	237·5
„ Benzonitril	„	191·00	160	339
„ Tricyklodekan*	„	192·53	150 u. 160	243 u. 328
„ Jodcyklohexan*	„	192·73	150 u. 160	240 u. 330
„ Äthenbrenzkatechin*	„	193	140 u. 150	150 u. 240
„ Dimethylanilin	„	193·19	140 u. 150	164 u. 225
„ Fenchon	„	193·53	150 u. 160	240 u. 322
„ *o*-Thiokresol*	„	194·3	140 u. 150	169 u. 230
„ Methylanilin	„	194·36	100 u. 110	28·8 u. 44·3
„ Äthylidenpropionsäure*	„	194·5	80 u. 90	9·7 u. 16·0
„ *n*-Undekan	„	194·5	140 u. 150	168 u. 222
„ *p*-Thiokresol*	„	195·0	140 u. 150	162 u. 221
„ *m*-Thiokresol*	„	195·4	140 u. 150	162 u. 221
„ *p*-Äthylisopropylbenzol*	„	195·89	140 u. 150	155 u. 237
„ Maleinsäure-Anhydrid*	„	196	140 u. 150	150 u. 240
„ Salicylaldehyd	„	196·70	140	155
„ Benzoylchlorid	„	197·21	130 u. 140	109 u. 152
„ *o*-Toluidin	„	198·12	60 u. 70	2·85 u. 5·21
„ Methylbenzoat	„	198·13	100 u. 110	29·9 u. 44·8
„ *p*-Xylylchlorid*	„	201	110 u. 120	46 u. 69
„ Acetophenon	„	202·38	90 u. 100	17 u. 27
„ *β*-Thujon	„	etwa 201	100 u. 110	30 u. 44
„ Nitrocyklohexan*	„	205·32	100	27·8
„ Menthon	„	etwa 209	60 u. 70	3·16 u. 5·45
Linalool, *o*-Toluidin	198·30	198·12	200	798

Kurvenpaar		Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
				Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Linalool,	Methylbenzoat	198·30	198·13	200	798
„	Chlorstyrol*	„	198·70	180 u. 190	460 u. 607
„	*n*-Nonylaldehyd*	„	etwa 193	160 u. 200	200 u. 700
„	*p*-Toluidin	„	200·54	130 u. 140	86 u. 125
„	Äthylmalonsäurenitril*	„	200·74	130 u. 150	90 u. 150
„	*p*-Xylylchlorid*	„	201	130 u. 190	100 u. 200
„	Acetophenon	„	202·38	140 u. 150	128 u. 178
„	*p*-Thujon	„	etwa 201	150 u. 160	184 u. 248
„	*m*-Toluidin	„	203·3	60	2·28
„	Campher, fest	„	204	60 u. 70	2·33 u. 4·18
„	Äthylanilin	„	204·0	70 u. 80	4·3 u. 7·7
„	Bornyläthyläther*	„	204·77	100 u. 110	23·2 u. 35·9
„	Nitrocyklohexan*	„	205·32	130 u. 140	88 u. 125
„	Citronellal	„	206·93	90 u. 100	14·0 u. 22·5
„	Äthylpseudocumol*	„	208·11	90 u. 100	14·3 u. 22·7
„	Menthon	„	etwa 209	100 u. 110	24 u. 36
„	Äthylmesitylen*	„	207·76	70 u. 80	4·5 u. 7·9
„	*o*-Chloranilin	„	208·8	70 u. 80	4·4 u. 7·7
„	Nitrobenzol	„	209·79	70 u. 80	4·3 u. 7·5
„	Menthylchlorid*	„	210	90 u. 100	14·5 u. 22·9
„	Dimethyl-*p*-toluidin	„	210·3	50 u. 60	1·23 u. 2·26
„	Äthylmenthyläther*	„	212	70	4·26
p-Kresol,	Acetophenon	200·5	202·38	180 u. 190	556 u. 717
„	*m*-Toluidin	„	203·3	180	408
„	β-Thujon	„	etwa 201	180 u. 210	430 u. 900
„	Campher, fest	„	204	120 u. 130	48 u. 71·8
„	Äthylanilin	„	204·0	170 u. 180	302 u. 403
„	Bornyläthyläther*	„	204·77	140 u. 180	150 u. 400
„	Nitrocyklohexan	„	205·32	140 u. 190	180 u. 600
„	Citronellal	„	206·93	150	154
„	Äthylmesitylen*	„	207·76	130 u. 170	75 u. 280
„	Athylpseudocumol*	„	208·11	130 u. 160	80 u. 250
„	Menthon	„	etwa 209	150 u. 160	152 u. 206
„	*o*-Chloranilin	„	208·8	130 u. 140	72·7 u. 104·4
„	Nitrobenzol	„	209·79	110 u. 120	32 u. 48
„	Menthylchlorid	„	210	140	107
„	Dimethyl-*p*-toluidin	„	210·2	110 u. 120	30·9 u. 45·9
„	Äthylmenthyläther	„	212	110 u. 120	31·1 u. 45·8
„	Äthylbenzoat	„	212·08	100	18·45
„	3-Chlorcymol*	„	214·88	110 u. 120	31·2 u. 45·5
„	Naphthalin	„	217·96	90 u. 100	11·6 u. 18·3
m-Toluidin,	Campher, fest	203·3	204	70 u. 80	4·2 u. 7·4

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
m-Toluidin, Äthylanilin	203·3	204·0	70 u. 80	4·3 u. 7·7
„ Bornyläthyläther*	„	204·77	130 u. 150	78 u. 130
„ Nitrocyklohexan	„	205·32	140 u. 180	116 u. 400
„ Citronellal	„	206·93	120 u. 130	51·6 u. 76·5
„ Äthylmesitylen*	„	207·76	100 u. 110	21·7 u. 33·7
„ Äthylpseudocumol	„	208·11	120 u. 130	52 u. 80
„ Menthon	„	etwa 209	120 u. 130	53 u. 77
„ *o*-Chloranilin	„	208·8	90 u. 100	13·5 u. 21·1
„ Nitrobenzol	„	209·79	80	7·5
„ Menthylchlorid*	„	210	110 u. 120	34·8 u. 51·1
„ Dimethyl-*p*-toluidin	„	210·2	50 u. 60	1·23 u. 2·26
„ Äthylmenthyläther	„	212	70 u. 80	4·26 u. 7·4
„ 3-Chlorcymol*	„	214·88	80 u. 90	4·7 u. 8·3
Borneol flüssig, Äthylmenthyläther* . .	212·0	212	210 u. 220	724 u. 917
„ „ Äthylbenzoat	„	212·08	210 u. 220	723 u. 918
„ fest, *n*-Dodekan	„	214·5	200 u. 210	529 u. 682
„ „ sym. Triäthylbenzol* . . .	„	215·27	160 u. 200	500 u. 700
„ „ Methylchavicol	„	215·5	160 u. 200	500 u. 700
„ „ Benzylacetat	„	215·54	200 u. 210	511 u. 663
„ „ Diäthylanilin	„	215·90	200 u. 210	509 u. 659
„ „ *l*-Menthol	„	216	130 u. 180	50 u. 400
„ „ asym. Triäthylbenzol* . . .	„	217·72	150 u. 200	500 u. 700
„ „ Amido-*m*-xylol	„	216·85	200 u. 210	494 u. 641
„ „ Naphthalin	„	217·96	200 u. 210	495 u. 630
„ „ Menthylformiat*	„	219	140 u. 200	80 u. 400
„ „ *p*-Dibrombenzol	„	220·37	190	366
„ „ (*w*)-1²-Bromstyrol*	„	219	140 u. 200	80 u. 250
„ „ Phenylsenföl*	„	220·41	180 u. 190	272 u. 359
„ „ Tetrahydrocarvon*	„	220·5	180 u. 190	270 u. 360
„ *o*-Nitrotoluol	„	220·96	170	191
„ „ Kreosol*	„	222	130 u. 180	50 u. 300
„ „ Dihydrocarvon*	„	223	130 u. 180	60 u. 360
„ „ Phenyläthylalkohol*	„	222·02	130 u. 140	38 u. 57
„ „ Bornylacetat*	„	223	140 u. 170	100 u. 150
„ Methylsalicylat	„	223·03	160	135
„ „ Propenylmesitylen*	„	224·31	140 u. 170	100 u. 150
„ Pulegon	„	etwa 224	150 u. 160	96 u. 134
„ „ *α*-Dimethylbernsteins.-Anhyd.	„	225·01	130 u. 140	39·5 u. 50·8
„ „ Menthen-1-on*	„	227·5	130 u. 140	33·4 u. 49·6
„ *m*-Chloranilin	„	228·64	100	8·5
„ „ Carvon	„	230·84	120 u. 130	25·7 u. 38·1
„ „ Heptylbenzol*	„	233	110	15·0

Kurvenpaar	Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
			Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Borneol fest, Carvenon	212·0	233·28	110 u. 120	15·2 u. 23·6
„ „ Salicylsäure-Äthylester	„	233·75	90 u. 100	4·75 u. 8·1
„ „ Cuminol	„	235·5	90 u. 100	4·86 u. 8·2
Citronellol, Pulegon	224·42	etwa 224	210 u. 220	534 u. 680
„ Menthen-1-on*	„	227·5	200 u. 220	390 u. 680
„ Citral	„	etwa 228	160 u. 170	105 u. 148
„ *m*-Nitrotoluol	„	228·63	160 u. 170	106 u. 148
„ *m*-Chloranilin	„	228·64	170 u. 180	151 u. 207
„ *m*-Propylbenzoat*	„	229·5	120 u. 130	18·4 u. 29·4
„ Methylnonylketon	„	230·65	150 u. 160	72 u. 102
„ Carvon	„	230·84	170 u. 180	153 u. 207
„ Monochloressigsäure-Anhydr.	„	etwa 231	110 u. 120	11 u. 18·1
„ *n*-Decylalkohol*	„	231	90 u. 100	3·44 u. 5·9
„ Thymol*	„	231·32	120	18·3
„ Heptylbenzol*	„	233	160 u. 170	105 u. 140
„ Carvenon	„	233·28	160 u. 170	104 u. 143
„ Salicylsäure-Äthylester	„	233·75	140 u. 150	47 u. 69
„ *n*-Tridekan*	„	233·78	130 u. 140	31·3 u. 45·3
„ Anethol	„	etwa 234	100 u. 120	11·2 u. 17·7
„ Pseudocumidin*	„	234·5	100 u. 110	6·2 u. 10·6
„ Safrol	„	234·5	130 u. 140	30 u. 45
„ Phenylpropylalkohol	„	235	110	10·8
„ Cuminol*	„	235·5	140 u. 180	50 u. 200
„ Isobutylbenzoat	„	237	100	6·0
„ Phenylcyklohexan	„	237·43	130 u. 140	31·4 u. 43·5
„ Chinolin	„	237·73	130 u. 140	31 u. 45
„ *p*-Nitrotoluol	„	239·0	130	29·9
Citral, Carvon	ca. 228	230·84	190	275
„ Methylnonylketon*	„	230·65	100 u. 110	8 u. 13·5
„ Heptylbenzol*	„	233	150 u. 160	70 u. 105
„ Carvenon	„	233·28	150 u. 160	74 u. 104
„ Salicylsäure-Äthylester	„	233·75	100 u. 110	8·1 u. 13·5
„ Cuminol*	„	235·5	110	13·6
„ Phenylcyklohexan*	„	237·43	100 u. 110	8·1 u. 13.4
„ Chinolin	„	237·73	100 u. 110	8·0 u. 13·2
„ *p*-Nitrotoluol	„	239	90 u. 100	4·5 u. 7·7
Geraniol*, Methylnonylketon	229·65	230·65	200 u. 220	350 u. 586
„ Carvon	„	230·84	220	590
„ Monochloressigsäure-Anhydr.	„	etwa 231	170 u. 190	130 u. 250
„ *n*-Decylalkohol*	„	231	110 u. 120	9·8 u. 15.7
„ Thymol	„	231·32	160 u. 180	90 u. 180
„ Heptylbenzol*	„	233	160 u. 220	90 u. 600

Kurvenpaar		Siedepunkte in Grad bei 760 mm		Schnittpunkte	
				Temperatur in Grad zwischen	Druck in mm zwischen
Geraniol,	Carvenon.	229·65	233·28	190 u. 200	258 u. 340
,,	Salicylsäure-Äthylester	,,	233·75	180 u. 190	186 u. 249
,,	*n*-Tridekan*	,,	233·78	170 u. 190	130 u. 250
,,	Anethol	,,	etwa 234	140 u. 150	40·3 u. 58·5
,,	Pseudocumidin*.	,,	234·5	140 u. 150	40·9 u. 60·5
,,	Safrol	,,	234·5	170	180
,,	Phenylpropylalkohol*	,,	235	150	60·6
,,	Cuminol*	,,	235·5	170 u. 190	130 u. 250
,,	*i*sobutylbenzoat*	,,	237	130 u. 140	26·1 u. 39·2
,,	Phenylcyklohexan*	,,	237·43	170 u. 190	130 u. 250
,,	Chinolin	,,	237·73	160 u. 170	91·7 u. 127·5
,,	*p*-Nitrotoluol	,,	239	150 u. 160	62·6 u. 88·4
,,	Isochinolin*.	,,	240·33	110 u. 120	9·67 u. 15·74
,,	*o*-Acetometakresol*	,,	245	110 u. 120	9·6 u. 15·5
,,	Dicyklotridekan*	,,	251·5	100 u. 110	5·3 u. 8·7
Eugenol,	Isosafrol	255·66	254·95	200 u. 210	191 u. 252
,,	Phenyltrichloräthan	,,	253·93	190 u. 220	142 u. 332
,,	Diphenyl	,,	254·48	190 u. 200	140 u. 189
,,	Thioresorcin	,,	(255·6)	200 u. 220	200 u. 339
,,	*α*-Chlornaphthalin	,,	259·3	170 u. 180	72 u. 99
,,	Caryophyllen	,,	260·5	160	48
,,	*β*-Propylnaphthalin.	,,	265·3	130	13·7

Der erstgenannte Körper von jedem Paar in der Tabelle ist derjenige, der bei entsprechender niedriger Temperatur einen kleineren Dampfdruck hat als der andere Körper, aber mit steigender Temperatur eine grössere Dampfdruckzunahme gewinnt, so dass seine Druckkurve die andere erreicht und durchkreuzt. Die beigefügten normalen Siedepunkte gelten in der Reihenfolge, wie die Körper im Paar angeführt sind. Die mit einem Sternchen versehenen Verbindungen haben Druckkurven, die auf Laboratoriumsbestimmung beruhen, die vielleicht nicht ganz zuverlässig sind.

Der Grund, weshalb die Dampfdruckkurven nicht gleich sind, nicht parallel verlaufen, liegt in der Verschiedenheit ihrer Druckänderung bei gleicher Temperaturänderung. Fasst man die flüssigen und festen Formarten als chemische Gebilde auf, die bei der Verdampfung in die Gasmoleküle, bzw. Dampfmoleküle, zerfallen, so ist die verschiedene

Haftfestigkeit dieser Molekülkomplexe die Ursache ihrer abweichenden Dampfbildung, d. h. der ungleichen Grössen von $\frac{dp}{dt}$.

Am lockersten sind die aliphatischen Alkohole, Wasser und die Säuren gebunden; den stärksten Zusammenhalt haben die Kohlenwasserstoffe; dazwischen bilden die übrigen Verbindungsklassen eine ganze Stufenfolge verschiedener Dampfdruckänderung. Erhöht wird die Dampfdruckzunahme bei Temperatursteigerung, wenn die Verbindung bei der Verdampfung chemisch zerfällt, wenn nicht nur der Flüssigkeitskomplex, sondern auch die Moleküle der Verbindung zersetzt werden, z. B.:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2,$$

so dass der Dampfdruck ein Dissoziationsdruck wird.

Einen Einblick in die Abhängigkeit der Dampfbildung von der chemischen Konstitution gibt die nachstehende kleine Zusammenstellung, die noch deshalb interessant ist, weil die Verbindungen so ausgewählt sind, dass die Dampfdruckkurven aller Verbindungen sich gegenseitig schneiden. In den oberen Zeilen der Tabelle sind die Nullpunkte der Verdampfung in ihren Temperaturen angegeben.

Die Abhängigkeit der Dampfbildung von der chemischen Konstitution.

Sättig. Temp. in Grad	Phosphorpentachlorid		*n*-Buttersäure		Propions.-Anhydrid		Amylisobutyrat		*p*-Dichlorbenzol		Cineol	
	Druck	Diff.	Druck	Diff.	Druck	Diff.	Druck	Diff.	Druck	Diff.	Druck	Diff.
— 88·9											0	
— 84·3									0			
—.79·2							0					
— 77·0					0							
— 54·9			0									
— 13·9	0											
+ 50	0·50	0·93	5·66	4·54	6·43	5·47	7·1	5·7	7·25	5·50	7·6	5·6
60	1·43	2·10	10·2	7·6	11·9	8·5	12·8	8·5	12·75	8·05	13·2	8·0
70	3·53	4·72	17·8	12·1	20·4	13·2	21·3	13·0	20·8	12·0	21·2	12·1
80	8·25	9·75	29·9	18·6	33·6	19·4	34·3	18·7	32·8	17·5	33·3	16·5
90	18·0	17·6	48·5	27·9	53	28	53	28	50·3	25·7	49·8	24·8
100	35·6	32·6	76·4	40·6	81	40	81	38	76	35	74·6	33·2
110	68·2	45·2	117	58	121	56	119	52	111	47·5	107·8	44·7
120	113·4	74·6	175	81	177	72	171	67	158·5	60·5	152·5	58
130	188	110·5	256	111	249	99	238	92	219	82	210·5	76·5
140	298·5	152·5	367	148	348	120	330	109	301	101	287	95
150	451	219	515	195	468	157	439	144	402	127	382	117
160	670	295	710	252	625	199	583	182	529	172	499	149
170	965		962		824		765		691		648	

Die normalen Siedepunkte der Verbindungen sind:

Phosphorpentachlorid .	163·41°,	Amylisobutyrat . .	169·78°,
n-Buttersäure	162·20°,	p-Dichlorbenzol . .	173·79°,
Propionsäure-Anhydrid .	167·0°,	Cineol (Eucalyptol) .	176·4°.

Die Schnittpunkte der Druckkurven dieser Körper sind:

		Grad	mm
Phorphorpentachlorid	zu n-Buttersäure . . .	169	963
„	„ Propions.-Anhydrid .	153	513
„	„ Amylisobutyrat . .	148	407
„	„ p-Dichlorbenzol . .	140	300
„	„ Cineol	136	257
n-Buttersäure	zu Propionsäure-Anhydrid . .	120	166
„	„ Amylisobutyrat	115	145
„	„ p-Dichlorbenzol	100	76
„	„ Cineol	100	75
Propionsäure-Anhydrid	zu Amylisobutyrat . .	95	68
„	„ p-Dichlorbenzol .	80	33
„	„ Cineol	80	33·5
Amylisobutyrat	zu p-Dichlorbenzol	70	21·3
„	„ Cineol	70	21
p-Dichlorbenzol	zu Cineol	85	41·5

Was die vorausgegangene Übersicht im kleinen wiedergegeben hat, die Abhängigkeit der Dampfbildung von der chemischen Zusammensetzung, das zeigt die nachfolgende, nach Verbindungsklassen geordnete Tabelle im Grossen.

In ihr ist die Gesamtheit aller von mir berechneten Dampfdruckkurven in der Weise benutzt, dass von Kurve zu Kurve untersucht wurde, welche Kurve die andere schneidet, d. h. welcher von den ähnlich siedenden Körpern bei niedriger Temperatur den kleineren Druck, bei höherer den grösseren hat, oder was dasselbe ist, welcher von den ähnlich siedenden Körpern lockerer in seinem Flüssigkeitskomplex als der andere gebunden ist.

Geordnet sind die Verbindungsklassen in der Tabelle nach der Haftfestigkeit ihrer Molekülkomplexe, beginnend mit den am lockersten gebundenen, endend mit den am stärksten zusammenhaltenden.

Die Kurve jeder Verbindung aus einer Klasse vermag hiernach die Kurven der Verbindungen aller nachfolgenden zu durchkreuzen, unter der Voraussetzung, dass die normalen Siedepunkte nicht zu weit

auseinander liegen. Die Klassen sind jedoch durchaus nicht scharf abgegrenzt. Vertreter der einen Klasse greifen in ihrer Dampfdruckzunahme häufig in benachbarte Klassen über.

Die den Verbindungsklassen vorangestellten Temperaturgrade sind

Tabelle der Verbindungen
nach ihren Dampfdruckzunahmen bei gleicher Temperaturerhöhung.

Reihe	Grad	Verbindungen
1	>30	Dissoziierende Verbindungen, z. B. Phosphorpentachlorid, Chloralhydrat.
2	30	Alkohole, gesättigte, aliphatische, ein- oder mehrwertige, z. B. Äthylalkohol, Glycerin.
3		Wasser.
4	27	Fettsäuren, gesättigte, z. B. Buttersäure, Caprinsäure.
5		Alkohole, cyklische, primäre, z. B. Benzylalkohol, Zimtalkohol.
6	24	Säuren, ungesättigte, acyklische und cyklische, z. B. Crotonsäure, Benzoesäure.
7		Alkohole, ungesättigte, acyklische, z. B. Furfuralkohol.
8		Alkohole, cyklische, sekundäre und tertiäre, z. B. Borneol, Menthol.
9	23	Phenole, monocyklische, mehrwertige, z. B. Resorcin, Pyrogallol.
10		Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, z. B. Acetylen, Nonin (Heptylacetylen).
11	20	Alkohole, ungesättigte, aliphatische und cyklische, tertiäre, z. B. Geraniol, Citronellol, α-Terpineol.
12		Säureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid.
13		Imide, z. B. Succinimid.
14	20	Oxalsäureester, z. B. Dimethyloxalat, Diäthyloxalat.
15	16	Phenole, monocyklische, einwertige, z. B. Phenol, Kresol.
16		Diacetamid.
17		Diamine, z. B. Phenylendiamin.
18	15	Monamide, z. B. Acetamid, Propionamid.
19	13	Phenole, polycyklische, z. B. α- und β-Naphthol.
20	12	Ester acyklischer Säuren, z. B. Äthylacetat.
21		Jod.
22	9	Amine, primäre und sekundäre, z. B. Anilin, Methylanilin.
23	5	Amine, tertiäre, z. B. Triäthylamin, Diäthylamin.
24	2	Nitrile, z. B. Benzonitril.
25		Aldehyde, z. B. Caprinaldehyd, Benzaldehyd.
26		Susquiterpenalkohole, z. B. Santalole.
27		Ketone, Säurechloride, Alkoholäther, Ester cyklischer Säuren.
28		Thiophenole, Sulfide, Senföle, Phenoläther, Oxyde, cyklische Basen, z. B. Cineol, Pyridin, Chinolin.
29		Kohlenwasserstoffe, cyklische, z. B. Benzol, Naphthalin.
30		Kohlenwasserstoffe, hydrocyklische, z. B. Cyklohexan.
31		Kohlenwasserstoffe, gesättigte, z. B. Pentan, Hexan.

die ungefähren Grenzzahlen, wie weit äussersten Falles die normalen Siedepunkte der verglichenen Verbindungen auseinander liegen können, um noch eine Annäherung der Kurven bis zum Durchschneiden erwarten zu lassen. Die Zahlen können keineswegs als genau aufgefasst werden. Sie beziehen sich auf den Abstand vom normalen Siedepunkt der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Das will sagen, dass ein gesättigter Kohlenwasserstoff in seiner Dampfdruckkurve von der Kurve eines gesättigten aliphatischen Alkohols noch geschnitten werden kann, wenn beider normale Siedepunkte äussersten Falls gegen 30° auseinanderliegen, oder von der Kurve eines cyklischen sekundären Alkohols bei einem äussersten Siedepunktsunterschiede von etwa 23°. Oder die Kurve eines gesättigten aliphatischen Alkohols schneidet die Kurven von cyklischen sekundären Alkoholen, wenn beider Siedepunkte nicht weiter als 30—23° gleich höchstens 7° auseinander liegen.

Die Körper in einer Verbindungsklasse haben annähernd gleiche Druckänderung. Bei einem kleinen Siedepunktsunterschied kann jedoch trotzdem Kreuzen von Kurven gleicher Verbindungsarten stattfinden, z. B. Äthylbutyrat (122·41°) und Isopropylisobutyrat (120·78).

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, wie vielartig sich die Dampfbildung je nach der Konstitution gestaltet.

Die Vertretung von Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoffradikal einer Verbindung durch Cl, Br, J, F, NO_2 oder der Eintritt von CH_2 ändert an dem Verlauf der Dampfdruckkurven nur geringfügig, wohl aber merkbar der Eintritt mehrerer Halogene oder mehrerer CH_2.

Der Salicylaldehyd ist eine gemischte Verbindung, teils ein Phenol, teils ein Aldehyd. Seine Dampfdruckkurve hat einen Verlauf, der zwischen den Charakteren eines Phenols und eines Aldehyds steht. Phenol und Aldehyd beeinflussen sich gegenseitig.

Die Kurven der Ameisensäure und Essigsäure verlaufen wegen der Polymolekularität ihres Dampfes fast ebenso wie die Kurven der Kohlenwasserstoffe.

Die Körper derselben Verbindungsklasse entsprechen roh angenähert der Daltonschen Regel, dass die Unterschiede druckgleicher Siedepunkte gleich sind. Jedoch kann es vorkommen, dass sich die Kurven isomerer Verbindungen derselben Klasse sehr wohl schneiden, wenn ihre Siedepunkte nicht weiter als 1 oder 2° auseinander liegen.

Da die Kurve jeder Verbindungsart sich mit Kurven irgendeiner anderen bei günstiger Siedepunktsannäherung zu schneiden vermag, selbst die Kurven von Kohlenwasserstoffen unter sich, also jede Ver-

bindung gegenüber einer anderen verschieden locker gebunden ist, so müssen alle flüssigen oder festen Körper Molekülkomplexe enthalten, die wieder zu dem einen Komplex der vorliegenden Flüssigkeitsmasse oder des Kristalls vereinigt sind.

Nach den Untersuchungen der Oberflächenspannung werden die Flüssigkeiten in die zwei Klassen, assoziierte und nichtassoziierte unterschieden, wohl weil die kleineren Assoziationsunterschiede der Übergänge durch die Kapillaritätsbestimmung nicht erfasst werden, denn assoziiert sind, wie aus dem Vergleich der Dampfdruckkurven hervorgeht, alle Flüssigkeiten, nur dass die nach der Kapillaritätsbestimmung assoziiert genannten Verbindungen lockerer und die übrigen fester gebunden sind. Die Einteilung der flüssigen Verbindungen in nur zwei gesonderte Klassen ist hiernach hinfällig.

Einige Urteile von anderen Forschern sind noch anzuführen.

W. Ramsay[1]) sagt: die Tatsache, dass die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit die eines unzweifelhaft einfachen Stoffes, wie etwa Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. schneidet, kann als Beweis gelten, dass jene Flüssigkeit komplexe Moleküle enthält.

Nach Guye[2]) ist eine Flüssigkeit polymerisiert, wenn ihre Dampfdruckkurve die einer anderen Flüssigkeit schneidet, die nach der Regel von Cailletet u. Mathias[3]), wenn nämlich das arithmetische Mittel zwischen der Dichte der Flüssigkeit und der des gesättigten Dampfes linear abnimmt, und nach der kritischen Dichte als nicht polymerisiert anzusehen ist. Es erklärt sich das daraus, dass der Dampfdruck eine Funktion des Flüssigkeitszustandes ist und Änderungen desselben zur Anschauung bringt.

Daraus, dass van der Waals durch die vielfachen vergeblichen Beweisversuche, die seine Kontinuitätstheorie der flüssigen und gasförmigen Formart veranlasst haben, ungewollt selbst den Beweis der Nichtkontinuität gegeben hat, zieht Bogdan[4]) den Schluss, dass alle flüssigen Körper in verschiedenem Grade polymerisiert sind. Aus der Grösse und dem Verhalten der Konstante k der Oberflächenspannung folgt nicht, dass die assoziierten Flüssigkeiten allein polymerisiert sind, sondern nur, dass sie mehr polymerisiert seien.

Die Anschauung, dass alle flüssigen und festen Stoffe aus Molekül-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 106 (1894).
[2]) Arch. des Sciences Phys. et Nat. de Genève [3] **31**, 38, 164 (1894).
[3]) Compt. rend. **102**, 1202 (1886).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 349 (1907).

komplexen bestehen, teilt auch C. Drucker[1]). Er fasst nicht nur eine Auflösung als eine chemische Wechselwirkung auf, er vertritt auch die Ansicht, dass den reinen flüssigen Stoffen nicht das Molekulargewicht ihrer Dämpfe oder Gase zukommt, sondern dass sie Gemische verschiedener Molekülaggregate enthalten. Die Flüssigkeiten sind nach ihm als verdünnte Lösungen des monomolekularen Teiles in einer grossen Masse komplexer Substanz aufzufassen. Der Binnendruck, die mechanische Attraktion, ist eine chemische Affinität. Die nach der Oberflächenspannung sogenannten „normalen" Flüssigkeiten sind nicht monomolekular, sondern hochgradig komplex, die „assoziierten" Flüssigkeiten dagegen mehr als jene gespalten. —

Bemerkenswerter aber als der Vergleich der Dampfbildung mit den Ergebnissen der Untersuchung der Oberflächenspannung ist die Gegenüberstellung der Tabelle der Dampfdruckzunahmen mit der Rothmund schen Löslichkeitstabelle.

v. Rothmund[2]) hat in seiner Abhandlung über die Löslichkeit von Flüssigkeiten die Haupttypen der chemischen Substanzen nach ihrer Löslichkeit in Wasser geordnet. Diese Reihe gibt auch die gegenseitigen Löslichkeiten wieder. Je weiter in der Reihe zwei Verbindungen voneinander getrennt stehen, um so schlechter ist ihre gegenseitige Löslichkeit.

Rothmunds Löslichkeitsreihe.

Niedere Fettsäuren.
Niedere Alkohole.
Niedere Ketone.
Niedere Aldehyde.
Nitrile.
Phenole.
Aromatische Aldehyde.
Äther.
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.
Schwefelkohlenstoff.
Kohlenwasserstoff.

Rothmund bemerkt selbst, dass seine Reihenfolge nicht sehr genau sei. Aber abgesehen von der Andersstellung der Phenole stimmt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1910); Drucker und Kassel ebenda **76**, 374, (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 489 (1898).

sie auffallend mit meiner Tabelle der Dampfdruckzunahmen überein. Hieraus ergibt sich unzweifelhaft, dass dieselbe Ursache, die die Verschiedenheiten der Dampfbildung bewirkt, wie sie aus dem Vergleich der Dampfdruckkurven gefolgert werden, auch für das Lösungsvermögen massgebend sein muss.

Es wird demnach auch die Löslichkeit durch die Art der äquimolekularen Selbstaffinität, d. h. der molekularen Komplexbildung bestimmt. Wenn es heisst, dass Körper sich um so leichter lösen, je näher sie chemisch verwandt sind, so ist die hier in Frage kommende Verwandtschaft nicht ganz im Sinne der chemischen Verwandtschaft zu verstehen, nämlich nur insoweit als die Löslichkeit um so grösser ist, je ähnlicher die Dampfdruckzunahmen, je ähnlicher die Labilität oder Stabilität der verglichenen Flüssigkeitsformen ist.

Die Löslichkeit wird durch grössere Siedepunktsunterschiede herabgesetzt. Das steht ganz im Einklang mit der Folgerung, dass die beiden Eigenschaften der Löslichkeit und Ähnlichkeit der Dampfdruckzunahmen parallel gehen, denn mit dem Wachsen des Siedepunktes nimmt auch die Dampfdruckzunahme ab, wird auch der Flüssigkeitskomplex fester gebunden.

Dampfbildung und Löslichkeit können jedoch kaum Ursache und Wirkung selbst sein. Sie müssen vielmehr als Äusserungen einer gemeinsamen Ursache aufgefasst werden. Als solche ist der gleichartige Bau der verglichenen Flüssigkeitskomplexe zu erkennen.

Zusammenfassung.

Aus einer Fülle von Körperpaaren mit sich schneidenden Dampfdruckkurven wurde eine grössere Auswahl mitgeteilt.

Aus dem Vergleich der sich schneidenden Druckkurven konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Alle flüssigen und festen Körper stellen grosse Molekülkomplexe unbestimmter, schwankender Zusammensetzung von verschiedener Stabilität dar; so viel chemische Verbindungsklassen, so viel verschiedene Molekülgebilde. Genau genommen verhält sich jede Einzelverbindung individuell. Die Einteilung der Flüssigkeiten nach der Oberflächenspannung in „assoziierte“ und „nichtassoziierte“ ist irrtümlich. Alle Flüssigkeiten sind assoziiert, aber die sogenannten „assoziierten“ sind lockerer gebunden. Die Einteilung stellt nur die stärkst unterschiedenen Klassen gegenüber, berücksichtigt aber nicht die zahlreichen Mittel- und Übergangsstufen.

Nach der mehr oder weniger grossen Haftfähigkeit der Aggregatformen wird eine Tabelle der Verbindungsklassen mitgeteilt, geordnet nach ihrer Dampfdruckzunahme bei Temperaturerhöhung.

Aus dem Vergleich der Tabelle der Dampfdruckzunahmen mit der Rothmundschen ergibt sich, dass sich beide Tabellen nahezu gleichen. Hieraus folgt, dass Dampfbildung und Löslichkeit Parallelerscheinungen derselben Ursache sein müssen, als welche ich den gleich- oder ungleichartigen molekularen Bau der verglichenen Verbindungen ansehen möchte, der letzten Endes durch die Konstitution der chemischen Verbindung bestimmt ist. —

II.

Verdampfen der Lösung eines Flüssigkeitspaares, dessen Dampfdruckkurven sich schneiden.

Von

Carl von Rechenberg.

(Eingegangen 9. 8. 21.)

Wenn sich zwei Dampfdruck- oder Siedepunktskurven schneiden, so haben die Körper bei diesem Schnittpunkt gleiche Sättigungstemperatur und gleichen Dampfdruck. Es fragt sich nun, was geschieht, wenn sich dieselben zwei Flüssigkeiten lösen. Trifft die Übereinstimmung von Siedetemperatur und Druck auch für die Lösung zu? Hat sie also bei einem bestimmten Druck einen konstanten Siedepunkt, wenn nicht gerade einen Maximumsiedepunkt, so jedenfalls einen Minimumsiedepunkt?

K. W. Merriman[1]) verdanken wir die interessante Bestimmung der Siedepunktstemperatur einer Lösung unter demselben Druck, bei dem sich die Kurven der reinen Lösungskomponenten durchkreuzen. Der Schnittpunkt der Kurven von Äthylalkohol nnd Äthylacetat liegt bei 84·01° mit dem Dampfdruck von 948 mm. Bei sorgfältiger Fraktionierung der Lösung unter demselben Druck von 948 mm erhielt Merriman ein bei 78·13° konstant siedendes Gemisch, das 33·27 Gewichtsprozent oder 48·8 Molprozent Alkohol enthielt. Die Temperatur liegt 5·88° tiefer als die des Schnittpunktes, d. h. als der gemeinsamen Sättigungstemperatur der reinen Komponenten bei 948 mm Druck.

W. D. Bancroft[2]) stellte den wichtigen Satz auf, dass alle sich

[1]) Journ. Chem. Soc. **103**, 1801 (1913).

[2]) The Phase Rule, Ithaca N.-Y., U. St., 119 (1897).

lösenden Flüssigkeiten, deren Dampfdruckkurven sich schneiden, ausgezeichnete Gemische mit einem Maximumdampfdruck bilden, wenn sie nicht einen Minimumdampfdruck haben.

Ausser J. H. Pettit[1]), einem Schüler Bancrofts, der dessen Behauptung bestätigt, fand der Satz nirgends volle Zustimmung.

K. Ebersole[2]) prüfte die Bancroftsche Regel an allen damals vorhandenen Beispielen aus der Literatur. Er fand sie an vielen bestätigt, an den fünf nachstehenden aber nicht. Sie bilden nach ihm keinen ausgezeichneten Punkt, trotzdem sich die p, t-Kurven ihrer Komponenten kreuzen.

1. Aceton und Äthylalkohol,
2. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff,
3. Benzol und Äthylacetat,
4. Benzol und Isobutylalkohol,
5. n-Propylalkohol und Äthylacetat.

Ebersole irrt sich in diesen Beispielen. Bei Nr. 1, 2 und 4 findet kein Schneiden der p, t-Kurven statt. Ebersole hat jedenfalls falsche Zahlen benutzt. Von Nr. 3, Benzol und Äthylacetat, deren Kurven sich in der Tat schneiden, fand Ryland freilich kein ausgezeichnetes Gemisch; Lecat[3]) stellte aber fest, dass das System bei 760 mm Druck ein Gemisch mit dem Minimumsiedepunkt von etwa 76·95° bildet mit der Zusammensetzung von 94 Gewichtsprozent Äthylacetat. Die Siedepunkte der reinen Komponenten bei 760 mm sind 77·05° (Äthylacetat) und 80,2° (Benzol). Es bleibt also nur noch das System Propylalkohol-Äthylacetat übrig, das in der Tat nach der Untersuchung kein ausgezeichnetes Gemisch bei 760 mm enthält, trotzdem sich die p, t-Kurven schneiden.

Der Schnittpunkt liegt jedoch bei 210° und einem Druck von 15570 mm. Es ist nicht zu erwarten, dass sich das Gebiet des Maximumdampfdruckes eines Systems auf ein so grosses Druckgebiet von 15000 mm Druck bis herunter auf 760 mm erstreckt. So stellten J. Wade und K. W. Merriman[4]) die interessante Tatsache fest, dass wässeriger Äthylalkohol, der bei 760 mm den Minimumsiedepunkt 74·13° hat, bei 75 mm und darunter kein konstant siedendes Gemisch

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **3**, 349 (1899).

[2]) Journ. Phys. Chem. **5**, 239 (1901).

[3]) La Tension de Vapeur des Mélanges de Liquides. L'Azéotropisme. I. Parti 1918, Bruxelles, Henri Lamertin.

[4]) Journ. Chem. Soc. **103**, 1790 (1913).

mehr bildet. Bei Untersuchung der Richtigkeit der Bancroft schen Regel wurde überhaupt zu wenig berücksichtigt, dass die Minimumtemperatur eines Systems in dem Umfang des Destillationsdruckes einen bestimmten Bereich haben kann und durchaus sich nicht vom Nullpunkt der Verdampfung bis zur kritischen Verdampfungstemperatur zu erstrecken braucht.

Auch Merriman[1]) hält wie Ebersole, dessen irrtümliche Ausführungen er wohl dabei für richtig hält, den Satz von Bancroft nicht für allgemein zutreffend, meint aber, dass er bis auf wenige Ausnahmen zu recht bestehe. Lecat[2]) meint sogar, dass die experimentelle Bestätigung des Satzes wenig genügend und seine Bedeutung vielleicht übertrieben sei.

Bisher war die praktische Bedeutung in der Tat nicht gross, weil die Mittel zum Vergleich von Dampfdruckkurven nur spärlich vorhanden waren, und der Vergleich ziemlich erschwert war. An dem reichen Beobachtungsmaterial, das mir durch die Berechnung der Dampfdruckkurven zu Gebote stand[3]), konnte ich leicht nachweisen, ob sich zwei Dampfdruckkurven schneiden, und ob ein solches Flüssigkeitspaar jedesmal ein ausgezeichnetes Gemisch bildet.

Nachstehend ist eine Anzahl von Flüssigkeitspaaren angeführt, die bei gewisser Konzentration ein Gemisch mit Minimumsiedepunkt bilden. Es wurden nur solche Körper ausgewählt, deren Dampfdruckkurven bekannt waren, oder die nach Dührings Gesetz berechnet werden konnten. Die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf bei dem Minimumsiedepunkt ist mit angegeben, ebenso Temperatur und Druck bei dem Schnittpunkt der Kurven. Die Bezeichnung „0“ in dieser Spalte sagt, dass die Kurven sich nicht schneiden, auch nicht bei sehr hoher noch bei sehr niedriger Temperatur. Die Bezeichnung „>“ vor einer Schnittpunkttemperatur drückt aus, dass wegen mangelnder Ausdehnung der Dampfdruckuntersuchung die beiden Kurven nicht weiter verglichen werden konnten, aber ein Kreuzen über der genannten Temperatur hinaus sicher anzunehmen war. Die Konstanten des Minimumsiedepunktes beziehen sich auf den Druck von 760 mm.

Die grossen Buchstaben in der ersten senkrechten Reihe weisen auf die Literatur der Untersuchung der Minimumkonstanten am Schluss

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Ich verweise auf meine erste Abhandlung.

der Tabelle hin. Geordnet ist die Tabelle nach Verbindungsklassen, und die Verbindungsklassen der ersten Komponente eines jeden Flüssigkeitspaares folgen in derselben Reihenfolge wie die Tabelle der Dampfdruckzunahmen meiner ersten Abhandlung. Die Konzentrationsangabe von Flüssigkeit und Dampf, denn beide haben beim ausgezeichneten Punkt die gleiche Zusammensetzung, bezieht sich auf den Gehalt der erstgenannten Komponente. Von jedem Flüssigkeitspaar ist zuerst die Flüssigkeit mit der grösseren Dampfdruckzunahme genannt, deren Druckkurve infolgedessen die andere Kurve einholt und schneidet. Die normalen Siedepunkte beruhen auf der Angabe des Forschers.

Tabelle homogener Gemische mit Minimumsiedepunkt.

Literatur	Komponenten des Systems	Siedepkt. in Grad bei 760 mm	Schnittpunkt der Kurven in mm und Grad zwischen	Minim.-Siedepkt. des Gemisches	Konzentr. d. Gemisch. beim Minim.-Sdp. Gew.-%	Mol.-%
L.	Methylalkohol Aceton	64·7 56·4	110 (3594) u. 120 (4547)	55·7	12	20
L.	Methylalkohol Äthylbromid	64·7 38·4	0	34·95	4·5	14
T.	Methylalkohol Chloroform	64·7 61·45	70 (1003) u. 80 (1322)	53·43	12·6	35·3
L.	Methylalkohol Äthyljodid	64·7 72·3	30 (169·7) u. 40 (251·1)	54·7	18·5	52·5
L.	Methylalkohol Methylacetat	64·7 57·0	110 (3548) u. 120 (4556)	54·0	19	35
L.	Methylalkohol Äthylacetat	64·7 77·03	0	62·3	80	91·7
Y. u. F.	Methylalkohol Benzol	64·7 80·2	− 20 (7·43) u. −30 (14·6)	58·34	39·55	61·4
Y.	Methylalkohol Tetrachlorkohlenstoff	64·7 76·75	10 (55·9) u. 20 (90·7)	55·7	20·56	55·15
L.	Methylalkohol Schwefelkohlenstoff	64·7 46·2	130 (6363) u. 140 (7652)	37·65	14	28
L.	Methylalkohol *n*-Heptan	64·7 98·45	0	60·5	62	83
W. u. F.	Äthylalkohol Chloroform	78·30 61·16	> 90 (1767)	59·37	7·03	16·3
L.	Äthylalkohol Äthyljodid	78·30 72·3	> 90 (1258)	63	13	33·7
T.	Äthylalkohol Tetrachlorkohlenstoff	78·30 —	80 (837) u. 90 (1112)	63·86	15·8	38·6

Literatur	Komponenten des Systems	Siedepkt. in Grad bei 760 mm	Schnittpunkt der Kurven in mm und Grad zwischen	Minim.-Siedepkt. des Gemisches	Konzentr. d. Gemisch. beim Minim.-Sdp. Gew.-%	Mol.-%
L.	Äthylalkohol . . . . . Schwefelkohlenstoff . .	78·30 46·2	210 (27555) u. 220 (31519)	41·5 –42·5	9	14
Y. u. F.	Äthylalkohol . . . . . Wasser	78·30 100	0	78·15	95·57	89·43
M.	Äthylalkohol . . . . . Äthylacetat	78·30 77·0	84 (948)	71·81	30·98	46·2
Y.	Äthylalkohol . . . . . *n*-Hexan	78·3 68·95	110 (2357)	58·68	21	33·2
Y. u. F.	Äthylalkohol . . . . . Benzol	78·32 80·2	70 (542)	68·24	32·36	44·8
L.	Äthylalkohol . . . . . *n*-Heptan	78·3 98·45	— 10 (5·84) u. 0 (11·47)	72	48	ca. 67
L.	*n*-Propylalkohol . . . Äthyljodid	97·2 72·3	$>$ 90 (1258)	70·1	7·8	18·3
H. u. W.	*n*-Propylalkohol . . . Tetrachlorkohlenstoff .	97·2 76·7	160 (5589) u. 170 (6641)	72·6	11·8	25·6
L.	*n*-Propylalkohol . . . Chlorbenzol	97·2 131·8	unter — 40 (0·09)	96·5	ca. 80	ca. 87
Y. u. F.	*n*-Propylalkohol . . . Wasser	97·19 100	60 (148)	87·72	71·69	43·2
L.	*n*-Propylalkohol . . . Propylacetat	97·2 101·55	80 (372)	94	63	74
Y.	*n*-Propylalkohol . . . *n*-Hexan	97·2 68·95	210 (15576)	66·65	4	6
L.	*n*-Propylalkohol . . . *n*-Heptan	97·2 98·45	90 (583) u. 100 (793)	$<$ 87·5	$<$ 40	$<$ 53
L.	Isopropylalkohol . . . Chloroform	82·45 61·2	$>$ 110 (2065)	60·8	4·5	8
L.	Isopropylalkohol . . . Äthyljodid	82·45 72·3	$>$ 90 (1258)	65·8	$>$ 15	$>$ 31
L.	Isopropylalkohol . . . Tetrachlorkohlenstoff .	82·45 76·75	90 (1112) u. 100 (1457)	ca. 67·5	ca. 18	ca. 36
Y. u. F.	Isopropylalkohol . . . Wasser	82·45 100	0	80·37	87·90	68·5
L.	Isopropylalkohol . . . Äthylacetat	82·45 77·05	100 (1517) u. 110 (2002)	74·8	23	30·5
Y. u. F.	Isopropylalkohol . . . Benzol	82·45 80·2	90 (1015)	71·9	33·3	39·3
L.	Isobutylalkohol . . . . Chlorbenzol	108 131·8	20 (8·8)	107·2	63	ca. 74

Literatur	Komponenten des Systems	Siedepkt. in Grad bei 760 mm	Schnittpunkt der Kurven in mm und Grad zwischen	Minim.-Siedepkt. des Gemisches	Konzentr. d. Gemisch. beim Minim.-Sdp. Gew.-%	Mol.-%
Y. u. F.	Isobutylalkohol . . . . Benzol	108·5 80·2	> 130 (1664)	79·84	9·3	10
L.	Isoamylalkohol. . . . Chlorbenzol	131·8 131·8	120 (541) u. 130 (719)	124·3	36	ca. 42
L.	Isoamylalkohol. . . . *o*-Xylol	131·8 142·6	90 (159) u. 100 (225)	128	60	ca. 64
L.	Wasser . . . . Propionsäure.	100 140·7	0	99·98	82·3	94·7
L.	Wasser . . . . Isobuttersäure	100 154·35	0	99·3	79	94·5
L.	Wasser . . . . *n*-Buttersäure	100 163·5	0	99·4	81·6	ca. 94
L.	Essigsäure. . . . . . Chlorbenzol	118·5 131·8	0	114·65	58·5	72·5
L.	Propionsäure . . . . Chlorbenzol	140·7 131·8	> 160 (1534)	128·75	18	ca. 25
L.	Propionsäure . . . . Brombenzol	140·7 156·15	30 (5·5)	139·85	60	ca.76·7
L.	Propionsäure . . . . Äthylbenzol	140·7 136·15	150 (1057) u. 160 (1347)	131·1	72·9	ca.78·7
L.	Propionsäure . . . . *o*-Xylol	140·7 142·6	120 (397) u. 130 (532)	134·5	68	71
L.	Propionsäure . . . . *α*-Pinen	140·7 155·8	50 (17·9) u. 60 (29·3)	136·15	41.5	56·5
L.	Monochloressigsäure . Jodbenzol	186·5 188·55	180 (619) u. 190 (793)	175·3	ca. 35	ca. 53
L.	Monochloressigsäure . Cymol	186·5 175·3	> 200 (1121)	166	ca. 32	ca. 40
L.	*n*-Buttersäure . . . . Brombenzol	163·5 156·15	> 170 (1072)	152·2	18	ca. 28
L.	*n*-Buttersäure . . . . *o*-Chlortoluol.	163·5 157	> 170 (996)	ca. 154	20	26·5
L.	*n*-Buttersäure . . . . *p*-Chlortoluol	163·5 161·3	160 (713) u. 170 (922)	156·3	27	34
L.	*n*-Buttersäure . . . . *α*-Pinen	163·5 155·8	> 170 (1104)	152·0	75	ca.82·2
L.	*n*-Buttersäure . . . . *p*-Cymol	163·5 175·3	80 (31·4) u. 90 (47·2)	ca. 160·5	> 45	> 52
L.	*n*-Buttersäure . . . . Carven (Limonen) . .	163·5 177·8	80 (30·5) u. 90 (46·1)	160·75	45	55·8

Literatur	Komponenten des Systems	Siedepkt. in Grad bei 760 mm	Schnittpunkt der Kurven in mm und Grad zwischen	Minim.-Siedepkt. des Gemisches	Konzentr. d. Gemisch. beim Minim.-Sdp. Gew.-%	Mol.-%
L.	Isobuttersäure Brombenzol	154·35 156·15	140 (493) u. 150 (649)	148·6	35	49
L.	Isobuttersäure *p*-Chlortoluol	154·35 161·3	119 (60) u. 120 (222)	152·2	44	53
L.	Isobuttersäure *α*-Pinen	154·35 155·8	150 (672) u. 160 (869)	146·7	65	ca. 74
L.	Isobuttersäure Mesitylen	154·35 164·0	100 (101)	ca. 148·5	ca. 48	ca. 56
L.	Isobuttersäure Carven (Limonen)	154·35 177·9	30 (2·04) u. 40 (3·74)	151	22	30·5
L.	Benzylalkohol Nitrobenzol	205·5 210·85	160 (198)	204·3	58	61
L.	Benzylalkohol Naphthalin	205·5 218·1	120 (41·6) u. 130 (60·6)	204·3	ca. 60	ca. 64
L.	Borneol Nitrobenzol	211·8 210·85	> 220 (967)	207·75	46	ca. 40
L.	Geraniol *m*-Nitrotoluol	229·5 231	240 (997)	227·5	ca. 35	ca. 33
L.	Dimethyloxalat Cymol	163·3 175·3	80 (31,4) u. 90 (47·2)	ca. 161	ca. 80	ca. 82
L.	Phenol *o*-Bromtoluol	181·5 181·75	190 (945) u. 200 (1182)	174·35	40	ca. 55
L.	Phenol Jodbenzol	181·5 188·5	140 (206)	177·7	47	65·8
L.	*o*-Kresol Jodbenzol	190·8 188·5	> 200 (1001)	185	ca. 32	ca. 47
L.	Methylacetat Aceton	57·0 56·25	110 (3594) u. 120 (4547)	56·1	45	39
L.	Äthylacetat Äthyljodid	77·05 72·3	> 90 (1258)	70·5	25	37
L.	Äthylacetat Tetrachlorkohlenstoff	77·05 76·75	80 (836)	74·75	43	57
L.	Äthylacetat Benzol	77·05 80·2	20 (74)	ca. 76·95	94?	93
Y.	Aceton Schwefelkohlenstoff	56·25 46·25	0	39·25	34	40
L.	Kampher Nitrobenzol	208·9 210·85	100 (20·5)	208·4	35	ca. 40
L.	Diäthyläther *n*-Pentan	34·6 36·15	— 10 (114·3) u. 0 (183·8)	33·4	ca. 70	ca. 70

Literatur	Komponenten des Systems	Siedepkt. in Grad bei 760 mm	Schnittpunkt der Kurven in mm und Grad zwischen	Minim.-Siedepkt. des Gemisches	Konzentr. d. Gemisch. beim Minim.-Sdp. Gew.-%	Mol.-%
L.	Zinntetrachlorid . . . Toluol	118·85 110·7	0	109·13	52	28
J. u. Y.	Benzol . . . . *n*-Hexan	80·2 69·0	0	68·87	ca. 19	21
L.	Benzol . . . . Cyklohexan	80·2 82·75	60 (388)	77·5	ca. 55	ca. 57
L.	Cymol . . . . Limonen	175·3 177·8	0	174·5	75	ca. 75
L.	Chloroform . . . . . *n*-Hexan	61·2 68·95	0	59·95	72	ca. 64·8
L.	*n*-Hexan . . . . . . Äthyljodid	68·95 72·3	– 50 (1·51) u. — 40 (3·24)	68	76	63

Literatur zur Tabelle.

L. = M. Lecat, loc. cit. Vor einigen Jahren waren noch nicht 100 Gemische mit einem ausgezeichneten Punkt bekannt. In mehrjähriger Arbeit hat nun Lecat etwa 1100 binäre und gegen 80 ternäre Minimum- und Maximumgemische festgestellt. Die Wissenschaft verdankt ihm damit ein reiches, wertvolles Beobachtungsmaterial.

K. = D. P. Konowalow, Berl. Ber. **17**, 1531 (1884).

T. = D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. **101**, I, 1104 (1912).

Y. = S. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, I, 768 (1902); **83**, I, 68 (1903).

W. u. F. = J. Wade und F. H. Finnemore, Journ. Chem. Soc. **85**, II, 938 (1904).

H. u. W. = C. D. Holley und J. T. Weawer, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1049 (1905).

Y. u. F. = S. Young und E. Fortey, Journ. Chem. Soc. **81**, I, 717 (1902); **83**, I, 45 (1903).

M. = K. W. Merriman, Journ. Chem. Soc. **103**, I, 1801 (1913).

J. u. Y. = D. H. Jackson und S. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 922 (1898).

Eine zweifellose Ausnahme der Regel von dem Minimumsiedepunkt eines Flüssigkeitspaares mit sich schneidenden Dampfdruckkurven habe ich nicht finden können, wenn man die oben von mir gemachte Einschränkung eines begrenzten Druckbereiches gelten lässt.

Aus einer einfachen Erwägung heraus ist zudem auch zu folgern, dass sich schneidende Dampfdruckkurven ein sicheres Kennzeichen für die Bildung eines ausgezeichneten Gemisches der fraglichen Komponenten innerhalb eines gewissen Druckbereiches sind.

Es ist eine dem Chemiker bekannte Tatsache, dass aus einem homogenen Gemisch diejenige Komponente im Vorlauf überdestilliert, die in reinem ungemischten Zustande einen niedrigeren Siedepunkt, einen höheren Dampfdruck hat. Das Gesetz wurde zuerst von Konowalow[1]) ausgesprochen und von Gibbs[2]) thermodynamisch bewiesen. Das Gesetz gilt für alle Lösungen ohne ausgezeichneten Punkt. Indem wir es für unseren Beweis benutzen, wollen wir so schliessen, als ob das Gemisch keinen ausgezeichneten Punkt habe, denn die Gemische mit einem solchen haben sowieso einen Minimum- oder Maximumsiedepunkt.

Im Schnittpunkt der *p*, *t*-Kurven haben beide ungemischte Komponenten der binären Lösung denselben Siedepunkt und Dampfdruck. Oberhalb und unterhalb des Schnittpunktes gehen beide Kurven auseinander und beide ungemischte Komponenten haben hier verschiedene Siedepunkte und Dampfdrucke. Oberhalb hat die eine den niedrigeren Siedepunkt, wird also im gelösten Zustande zuerst aus der Lösung überdestillieren, unterhalb die andere, die nun zuerst überdestilliert. Daraus folgt, dass zwischen diesen beiden Dampfdruckgebieten ein Punkt mit gemeinsamer Temperatur und gemeinsamem Druck vorhanden sein muss, wo das Gemisch also mit konstantem Siedepunkt bei konstantem Dampfdruck destilliert.

Hiernach besteht die Bancroftsche Regel in folgender Fassung zu Recht:

Flüssigkeiten, deren Dampfdruckkurven sich schneiden, bilden innerhalb eines bestimmten Druckgebietes Lösungen mit einem ausgezeichneten Punkt.

Die Tabelle von Körperpaaren mit sich schneidenden Kurven in meiner ersten Abhandlung ist daher zugleich eine Aufzählung von Systemen mit Minimum- oder eventuell Maximumsiedepunkt.

Die Umkehrung des Satzes dagegen, dass Lösungen mit einem Minimumsiedepunkt Komponenten mit sich kreuzenden *p*, *t*-Kurven haben müssen, hat keine Gültigkeit. Es besteht kein theoretischer Grund hierfür. Experimentelle Gegenbeweise sind in reichlicher Menge vorhanden. Mehrere finden sich auch in der Tabelle der Gemische mit Minimumsiedepuukt.

Ein Maximumsiedepunkt wird durch molekulare Anlagerungsverbindung der Lösungsbestandteile, durch gegenseitige chemische Af-

---

[1]) Ann. d. Physik u. Chemie [3] **14**, 34 u. 219 (1881).

[2]) Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892.

finität veranlasst, nicht aber durch Unterschiede in den Druckzunahmen. Für das Entstehen eines Maximumsiedepunktes ist es daher bedeutungslos, ob sich die Kurven schneiden oder nicht schneiden. Deshalb ist es sehr wohl denkbar, dass ein Flüssigkeitspaar einen Maximumsiedepunkt und bei weiter entferntem Druck auch einen Minimumsiedepunkt zu bilden vermag.

Bancroft sagt noch, dass, wenn zwei unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten bei jeder Temperatur gleichen Druck haben, die Konzentration der ausgezeichneten Lösung 50 Molprozent von jeder der Komponenten beträgt. Das will sagen, dass Systeme mit in ihren Dampfdruckkurven sich schneidenden Komponenten, bei diesem Schnittpunkt ein ausgezeichnetes Gemisch von 50 zu 50 Molprozent Zusammensetzung haben.

Bancroft irrt hierin. Seine Behauptung würde nur dann richtig sein, wenn sich die beiden Komponenten nicht lösten. Der Dampf von Gemengen unlöslicher Flüssigkeiten, deren Dampfdruckkurven sich schneiden, ist bei der Temperatur und dem Druck des Schnittpunktes nach den Molekulargewichten der beiden Flüssigkeiten zusammengesezt, vorausgesetzt natürlich, dass der Dampf monomolekular ist, also den Gasgesetzen folgt. Hier handelt es sich aber nicht um ein unlösliches Gemenge, sondern um ein homogenes Gemisch, und der Lösungsakt verändert die Eigenschaften der Komponenten ungleichmässig, gleichmässig nur in dem Falle der idealen Lösungen. Die ungleichmässige Veränderung kann in besonderen Fällen ziemlich gross sein, so dass es sich sogar fragt, ob man sagen kann, Bancrofts Behauptung ist wenigstens annähernd richtig.

In dem schon erwähnten Beispiel des Systems Äthylalkohol-Äthylacetat, von dem das ausgezeichnete Gemisch genau bei derselben Temperatur und dem gleichen Druck des Schnittpunktes untersucht wurde, betrug die Zusammensetzung 48·8 Molprozent Alkohol, also annähernd 50 Molprozent. Dasselbe Ergebnis finden wir in zwei Beispielen der Tabelle, nämlich Propylalkohol-Heptan mit $<$ 53 Molprozent Alkohol und Monochloressigsäure-Jodbenzol mit etwa 53 Molprozent Säure. Es gibt nur noch ein Beispiel in der Tabelle, wo das ausgezeichnete Gemisch ungefähr bei dem Drucke des Schnittpunktes fraktioniert worden ist, bei dem aber Bancrofts Behauptung auch nicht annähernd mehr zutrifft. Es ist das System Isobuttersäure-Pinen mit etwa 74 Molprozent Säure im Minimumgemisch.

Die Frage ist noch nicht spruchreif; sie bedarf weiterer Untersuchung. —

Zu bemerken ist noch, dass die Angaben der normalen Siedepunkte von denselben Forschern herrühren, die auch die Flüssigkeitsgemische untersucht haben, während die Siedepunktskurven von anderen Forschern festgestellt wurden. Daraus erklären sich anscheinende kleine Widersprüche, wie z. B. in dem zweiten Gemisch S. 110 Isoamylalkohol und Chlorbenzol.

Schlussfassung.

Es wurde die Bancroftsche Regel, dass Flüssigkeiten, deren Dampfdruckkkurven sich schneiden, Lösungen mit einem ausgezeichneten Punkt bilden, bestätigt, wenn berücksichtigt wird, dass die Eigenschaft der „ausgezeichneten“ Lösung nur innerhalb eines begrenzten Druckgebietes besteht.

Zur Erläuterung wurde eine grössere Anzahl homogener Gemische, deren Komponenten sich in ihren Dampfdruckkurven schneiden, mit dem Minimumsiedepunkt und der Konzentration ihrer ausgezeichneten Fraktion bei 760 mm mitgeteilt.

Die Affinitätsgrösse schwacher Basen und Säuren in alkoholischer Lösung und die Alkoholyse ihrer Salze[1].

Von

Heinrich Goldschmidt.

Nach Versuchen
von Carl Görbitz, Haakon Hougen und Kristian Pahle.

(Eingegangen am 10. 8. 21.)

Löst man äquivalente Mengen einer schwachen Base, z. B. Anilin und einer schwachen Säure, z. B. Salicylsäure, in absolutem Alkohol, so wird die Lösung eine gewisse Leitfähigkeit zeigen, die von der Menge des entstandenen Salzes, soweit dieses elektrolytisch dissoziiert ist, abhängt. Nenne ich die Totalkonzentration des Anilins und der Säure a, die Konzentration des entstandenen Salzes x, die des dissoziierten Salzes $x\gamma$ (γ der Dissoziationsgrad des Salzes) und $[H^{\cdot}]$ die Konzentration des Wasserstoffions, sowohl des freien, wie des zum Komplexion $C_2H_5OH, H^{\cdot}$ gebundenen, so entspricht dem Gleichgewicht des Systems

$$C_6H_5NH_2 + H^{\cdot} = C_6H_5 \cdot NH_3^{\cdot}$$

die Gleichung

$$\frac{(a-x)[H^{\cdot}]}{x\gamma} = K_B. \tag{1}$$

Dies entspricht der Konkurrenz der Base und des Alkohols um

---

[1]) Diese Arbeit wurde in den Jahren 1914—1916 ausgeführt. Kürzere Mitteilungen über einen Teil der Resultate finden sich in zwei Vorträgen „Über Alkoholyse“ [Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 11 (1916)] und „Om affinitetskonstanter av syrer i alkoholisk opløsning“ (Forhandlinger ved de skandinaviske naturforskeres 16. møte i Kristiania, den 10—15 juli 1916, pag. 244).

das Wasserstoffion. K_B ist die Affinitätskonstante der Base gegenüber Wasserstoffion in alkoholischer Lösung. $[H^\cdot]$ lässt sich finden, wenn die Dissoziationskonstante K_S der betreffenden Säure (also in unserem Beispiel der Salicylsäure) in Alkohol bekannt ist. Da K_S durch die Gleichung

$$\frac{[H^\cdot][\text{Säureion}]}{[\text{Undissoziierte Säure}]} = K_S$$

gegeben, die Konzentration des Säureions im wesentlichen durch die des dissoziierten Anilinsalzes $x\gamma$ bestimmt ist und für den Ausdruck im Nenner die Gesamtkonzentration der nicht gebundenen Säure $a - x$ eingesetzt werden kann, so folgt daraus

$$\frac{[H^\cdot] \cdot x\gamma}{a - x} = K_S. \tag{2}$$

Setzt man den sich daraus ergebenden Wert von $[H^\cdot]$ in Gleichung (1) ein, so folgt daraus

$$\frac{(a-x)^2}{(x\gamma)^2} = \frac{K_B}{K_S} \quad \text{und} \quad \frac{a-x}{x\gamma} = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}} = K \tag{3}$$

oder für den Fall, dass Base und Säure in nichtäquivalenten Konzentrationen (a und b) vorhanden sind

$$\frac{(a-x)(b-x)}{(x\gamma)^2} = \frac{K_B}{K_S} \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt{(a-x)(b-x)}}{x\gamma} = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}} = K. \tag{3a}$$

Die Gleichungen haben dieselbe Form, wie die von Arrhenius[1]) für die Hydrolyse von Salzen aus schwachen Basen und schwachen Säuren entwickelten, nur hat die Konstante K_B hier eine andere Bedeutung. Nach Arrhenius ist

$$\frac{(a-x)^2}{(x\gamma)^2} = \frac{K_W}{K_{B'}, K_S}.$$

K_W ist die Dissoziationskonstante des Wassers, oder in unserem Fall die des Alkohols. $K_{B'}$ ist die Dissoziationskonstante des Anlagerungsproduktes des Lösungsmittels an die Aminbase, also z. B.

$$C_6H_5\,NH_3OH \quad \text{oder} \quad C_6H_5\,NH_3OC_2H_5.$$

Wie man sieht, ist unser

$$K_B = \frac{K_W}{K_{B'}}$$

bei Arrhenius. Ich habe die von mir gewählte Formulierung darum vorgezogen, weil erstens einmal die Dissoziationskonstante des Alko-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 18 (1890).

hols noch nicht so sicher bestimmt ist, und weil es mir überhaupt überflüssig scheint, die Salzbildung und Salzspaltung bei Aminbasen über die Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel und deren Ionen anzunehmen. Ich habe ja schon vor vielen Jahren Gelegenheit gehabt zu zeigen, dass das, was man die Stärke derartiger Basen nennt, auch dann hervortritt, wenn von einer Anlagerung des Lösungsmittels an die Base keine Rede sein kann. Ich verweise auf meine Arbeiten über Aminolyse[1]).

Mit Hilfe der eben erwähnten Formel von Arrhenins hat E. Hägglund[2]) die Alkoholyse einer Reihe von Salzen organischer Säuren berechnet. Indessen kann ich diesen Versuchen nur eine qualitative Bedeutung zuschreiben, indem erstens einmal die Affinitätskonstanten der angewandten Säuren wegen unrichtiger Annahme für λ_∞ und offenbar auch wegen eines stärkeren Wassergehalts des Alkohols als angenommen nicht stimmen, und weil zweitens die Affinitätskonstanten der untersuchten Basen, wie Ammoniak und Piperidin, nach Versuchen, die Herr Pahle ausgeführt hat, durch Kohlensäurewirkung zu hoch ausgefallen sind. Ich will diese Versuche noch nicht mitteilen. Es ist uns zwar gelungen, den Einfluss der Kohlensäure stark zurückzudrängen, aber zu völlig übereinstimmenden Resultaten sind wir noch nicht gekommen. Ein Mangel der Hägglundschen Berechnungen ist auch die ziemlich willkürliche Art, den Dissoziationsgrad der Salze zu berechnen.

Hägglund hat auch den Einfluss des Wassergehalts auf die Alkoholyse untersucht und hierbei in Übereinstimmung mit Vesterberg[3]) gefunden, dass Wasserzusatz die Alkoholyse zurückdrängt. Dieselbe Beobachtung haben auch wir gemacht, und es schien mir im Hinblick auf die Resultate, die ich und meine Mitarbeiter bei der Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse der Säuren in Alkohol mit wechselndem Wassergehalt erhalten haben[4]), von besonderem Interesse, den Einfluss des Wassers auf die Alkoholyse zu untersuchen. Nach der von mir hier benutzten Formulierung muss mit abnehmender Alkoholyse

$$K = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}},$$

die alkoholische Konstante, kleiner werden. K_S, die Affinitätskonstante

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899). Ann. d. Chemie **351**, 108 (1907).

[2]) Journal de Chemie Physique **10**, 207 (1912).

[3]) Svenska Vet. Akad. Arkiv för kemi, mineralogi og geologi **2**, 37 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916).

der Säure wächst, wie ich gezeigt habe, sehr bedeutend bei Wasserzusatz. Ist die Wasserkonzentration n, K_0 die Affinitätskonstante in absolutem Alkohol, so besteht die Beziehung[1]):

$$K_{Sn} = K_{S0} \frac{n+r}{r} (1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2). \tag{4}$$

r ist die Gleichgewichtskonstante für das System Wasserstoffion-Alkohol-Wasser, und beträgt bei 25° 0·0583, der Ausdruck in der Klammer ist empirisch gefunden und ist ein Ausdruck für den Zuwachs der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels durch Vergrösserung des Wassergehalts. Nach dieser durch zahlreiche Versuche bestätigten Formel wächst K_S mit steigendem Wassergehalt ganz bedeutend, und demnach müssten auch die K-Werte sehr stark abnehmen. Dies stimmt aber durchaus nicht mit dem Experimente, die Abnahme ist nicht entfernt so stark. Die Erklärung dafür liefert die Theorie, die ich für den Einfluss des Wassers auf die katalytische Wirkung von in Alkohol gelösten Säuren gegeben habe. Nach dieser wird ein Teil der Wasserstoffionen vom Wasser in Form des Komplexions $H_2O, H^\cdot$ gebunden. Das Gleichgewicht zwischen den wasserhaltigen Ionen einerseits, den freien und den an Alkohol gebundenen Wasserstoffionen, die wieder unter $H^\cdot$ zu verstehen sind, andererseits wird durch die Gleichung gegeben

$$[H^\cdot] = \frac{([H^\cdot] + [H_2O, H^\cdot])\, r}{n + r}. \tag{5}$$

Das Dissoziationsgleichgewicht der Säure in Alkohol, der n-Mol. Wasser enthält, entspricht der Gleichung

$$\frac{([H^\cdot] + [H_2O, H^\cdot])\ (\text{Anion})}{[\text{Undissoziierte Säure}]} = K_{Sn} = K_{S0} \frac{n+r}{r} (1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2). \tag{6}$$

Setzen wir für die Summe der Kationen den aus (5) sich ergebenden Wert $H^\cdot \frac{n+r}{r}$ ein, für das Anion und die undissoziierte Säure nach Gleichung (2) $x\gamma$ und $a - x$, so kommen wir zum Ausdruck

$$\frac{\frac{n+r}{r} [H^\cdot]\, x\gamma}{a - x} = K_{S0} \frac{n+r}{r} (1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2),$$

woraus folgt

$$H^\cdot = K_{S0} \cdot \frac{(a-x)(1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2)}{x\gamma}. \tag{7}$$

[1]) Loc. cit.

Führen wir endlich diesen Wert in die Gleichung (1) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \frac{(a-x)^2}{(x\gamma)^2} &= \frac{K_B}{K_{So}(1+0{\cdot}9n+0{\cdot}3n^2)} \\ \text{und} \qquad \frac{a-x}{x\gamma} &= \sqrt{\frac{K_B}{K_{So}(1+0{\cdot}9n+0{\cdot}3n^2}} = K_n \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

bzw. bei ungleicher Konzentration von Säure und Base

$$\left.\begin{aligned} \frac{(a-x)(b-x)}{(x\gamma)^2} &= \frac{K_B}{K_{So}(1+0{\cdot}9n+0{\cdot}3n^2)} \\ \text{und} \qquad \frac{\sqrt{(a-x)(b-x)}}{x\gamma} &= \sqrt{\frac{K_B}{K_{So}(1+0{\cdot}9n+0{\cdot}3n^2)}} \end{aligned}\right\} \qquad (8a)$$

Hiernach wäre also die Ursache der Zurückdrängung der Hydrolyse durch Wasserzusätze lediglich die veränderte dissoziierende Kraft des Lösungsmittels. Die starke Vergrösserung des Dissoziationsgrades der Säure, die durch die Bildung des $H_2O, H^{\cdot}$ bewirkt wird, fällt vollständig heraus. So merkwürdig dies auch scheint, so haben doch die Versuche mit Anilin und den drei Toluidinen, wie weiter unten gezeigt wird, dies bestätigt, gleichgültig welche Säuren angewandt wurden. Dieses Resultat zeigt auch, dass bei den genannten Basen eine Veränderung der Affinitätsgrösse K_B durch etwaige Bildung eines Wasseranlagerungsproduktes nicht in merklichem Grade eintritt. Hingegen scheint eine solche Veränderung der Affinitätsgrösse durch Wasser vorzuliegen, wenn man an Stelle primärer Basen sekundäre und tertiäre anwendet. Ich werde auf diese Erscheinung später zurückkommen.

Sobald mit Hilfe obiger Gleichungen die alkoholytische Konstante K gefunden ist, so ist es natürlich ein Leichtes K_B, die Affinitätsgrösse, zu berechnen, wenn K_S, die Affinitätsgrösse der angewandten Säure in Alkohol, bekannt ist. Für eine Reihe von Säuren habe ich[1]) letztere Werte bestimmt. Für andere Säuren, namentlich für sehr schwache, die auf dem Wege der Leitfähigkeit schwierig zu untersuchen sind, lässt sich, wenn einmal K_B bekannt ist, gerade durch Messung der Aminolyse K_{So} finden.

Der Weg, den ich zur Bestimmung der Alkoholyse einschlug, war folgender: Aus meinen Messungen der Leitfähigkeiten von Salzen in alkoholischer Lösung hat es sich ergeben, dass die λ_∞-Werte von Anilin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916).

und von Natriumsalzen ein und derselben Säure nahezu gleich sind. Vergleicht man die molekularen Leitfähigkeiten bei gleicher Verdünnung, so zeigt es sich zwar, dass bei grösseren Konzentrationen die Anilinsalze eine etwas kleinere Leitfähigkeit zeigen als die Natriumsalze, aber mit wachsender Verdünnung nähern sie sich denselben. Ich bestimmte nun, wenn ich die Alkoholyse eines Anilinsalzes untersuchen wollte, zunächst die Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Säure in absolutem Alkohol bis zu hohen Verdünnungen und berechnete daraus das zugehörige λ_∞. Hierauf bereitete ich mir eine Lösung von äquivalenten Mengen von Anilin und Säure und führte wieder eine Leitfähigkeitsreihe durch. In anderen Fällen wandte ich einen Überschuss der Base an und hielt bei den Verdünnungen diesen Überschuss konstant, indem ich eine entsprechende Anilinlösung zum Verdünnen anwandte. Ich konstruierte mir nun mit Hilfe der Messungen am Natriumsalze eine Kurve, indem ich die Verdünnung v als Abszisse, die spez. Leitfähigkeiten als Ordinate eintrug. Die spez. Leitfähigkeiten des Anilinsalzes, die bei den kleinen Konzentrationen an wirklichem Anilinsalz denen der Natriumkurve entsprechen, wurden auf der Natriumkurve abgesetzt und das zugehörige v wurde aufgesucht[1]. Da $\frac{1}{v}$ gleich x ist und a bzw. b für die Anilinsäurelösung bekannt sind, so war auf diese Weise $a - x$, eventuell $b - x$ gefunden. Der Quotient in Gleichung (3) bzw. (3a), $x\gamma$ ergibt sich aus folgender Betrachtung. γ der Dissoziationsgrad, ist der Quotient von λ_v und λ_∞. Nun ist

$$\lambda_v = \frac{1000\,\varkappa}{c},$$

der tausendfachen spez. Leitfähigkeit, die ja experimentell gefunden wurde, durch die Konzentration des Salzes. Diese ist aber in unserem Falle x. So folgt also

$$= x\gamma\,\frac{1000\,\varkappa}{\lambda_\infty}.$$

Damit sind alle Daten zur Berechnung der alkoholytischen Konstante K gegeben.

Arbeitet man mit wasserhaltigem Alkohol, so ist es, wenn der Wassergehalt n über 0·1 steigt, nötig, die Leitfähigkeitskurve für das Natriumsalz in Alkohol mit dem Wassergehalt n zu bestimmen, denn in wasserhaltigem Alkohol ist die Dissoziation stärker, auch ist λ_∞

[1] Die Eigenleitfähigkeit der freien Säure kann, wie ich mich durch Berechnungen überzeugt habe, vernachlässigt werden.

stets etwas kleiner als in absolutem. Sonst arbeitet man in genau gleicher Weise. Ich habe auch versucht, die Beziehung zwischen x, der Totalmenge des Salzes, und $x\gamma$, dem dissoziierten Anteil desselben zu finden. Die Ostwaldsche Verdünnungsformel gibt mit wachsender Verdünnung kontinuierlich fallende Werte. Hingegen gibt van't Hoffs Formel $\frac{(x\gamma)^3}{(x - x\gamma)^2}$ um einen Mittelwert schwankende Zahlen, und zwar 3—$5 \cdot 10^{-3}$ für absoluten Alkohol, während der Wert mit steigendem Wassergehalt zunimmt. Für $n = 3$ liegt er um $1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$.

Leitfähigkeiten von Natrium- und Anilinsalzen.

Um die Richtigkeit der oben gemachten Annahme, dass die Leitfähigkeitskurven von Natrium- und Anilinsalzen und ihre λ_∞-Werte nahe zusammenfallen, seien hier einige Versuchsreihen mitgeteilt. Für die Pikrate sind die betreffenden Zahlen bereits früher veröffentlicht. Die Leitfähigkeit für Natriumpikrat findet sich in einer früheren Abhandlung [1]. λ_∞ ist daselbst (wohl etwas zu hoch) zu 51 angenommen, für Anilinpikrat unter Zusatz von Anilinüberschuss [2] ist λ_∞ gleich 49.

Weiter habe ich Chlornatrium und salzsaures Anilin untersucht. Für ersteres Salz habe ich bereits eine Versuchsreihe [3] veröffentlicht, die λ_∞ zu 46·5 ergab. Eine Neubestimmung gab folgende Resultate:

Leitfähigkeit von $NaCl$ in Alkohol, n (Normalität des Wassers) $= 0{\cdot}004$. G.

$v =$	307·6	615·2	1230·4	2460·8	4921·6
$\lambda_v =$	31·74	34·70	37·16	38·72	40·26

$$\lambda_{4291\cdot 6} - \lambda_{1230\cdot 4} = 45{\cdot}56$$
$$\lambda_{2460\cdot 8} - \lambda_{615\cdot 2} = 45{\cdot}59$$
$$\lambda_{1230\cdot 4} - \lambda_{307\cdot 6} = 46{\cdot}54$$
$$\lambda_\infty = 45{\cdot}9.$$

Bei den Versuchen mit salzsaurem Anilin ist zu berücksichtigen, dass Alkoholyse eintritt, wenn nicht ein Anilinüberschuss vorhanden ist. Neben den von Herrn Görbitz ausgeführten Messungen führe ich noch einige an, die Herr Jens Schjerve im Jahre 1912 vorgenommen

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, S. 67.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, S. 236.
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, S. 142.

hat. Unter n ist der Wassergehalt des Alkohols angeführt. Der Alkohol war zum Teil ganz wasserfrei, *Ca*-Alkohol, zum Teil Kalkalkohol mit 0·004 oder 0·008 norm. Wasser.

Leitfähigkeit von $C_6H_5NH_2$, HCl in starkem Alkohol.

	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	
$n = 0$	$\lambda_v =$	12·95	16·01	19·34	23·34	27·41	31·36	35·02	—	—	—	S.
$n = 0$	$\lambda_v =$	12·96	16·03	19·34	23·38	27·33	31·30	34·79	—	—	—	S.
$n = 0$	$\lambda_v =$	12·99	16·03	19·53	23·39	27·36	31·22	34·75	37·81	—	—	S.
$n = 0·004$	$\lambda_v =$	12·91	15·95	19·49	23·33	27·44	31·63	35·55	39·51	43·6	47·10	G.
$n = 0·008$	$\lambda_v =$	—	15·96	19·55	23·35	27·39	31·46	35·12	38·68	40·45	—	G.
$n = 0·008$	$\lambda_v =$	—	15·96	19·42	23·29	27·34	31·45	35·21	38·78	42·2	—	G.
$n = 0·008$	$\lambda_v =$	—	15·90	19·31	23·32	27·34	31·35	35·12	38·13	41·58	—	G.

Leitfähigkeit von salzsaurem Anilin in starkem Alkohol mit Anilinzusätzen (a).

		$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	
1.	$n = 0$, $a = 0·05$	$\lambda_v =$	12·79	15·79	19·27	23·02	26·96	30·70	34·20	—	—	—	S.
2.	$n = 0$, $a = 0·05$	$\lambda_v =$	12·81	15·83	19·24	23·02	26·85	30·61	33·98	—	—	—	S.
3.	$n = 0$, $a = 0·1$	$\lambda_v =$	12·75	15·76	19·12	22·85	26·66	30·26	33·47	36·39	—	—	S.
4.	$n = 0·004$, $a = 0·1$	$\lambda_v =$	—	—	19·02	22·70	26·57	30·24	33·82	36·40	39·31	40·75	G.
5.	$n = 0·008$, $a = 0·1$	$\lambda_v =$	—	—	19·01	22·70	26·46	30·47	33·70	36·52	39·04	40·70	G.
6.	$n = 0·008$, $a = 0·2$	$\lambda_v =$	—	15·51	18·82	22·47	26·30	29·93	32·95	35·54	37·55	39·52	G.
7.	$n = 0·008$, $a = 0·2$	$\lambda_v =$	—	15·39	18·79	22·54	26·30	29·95	33·17	36·03	37·90	(41·53)	G.
8.	$n = 0·008$, $a = 0·3$	$\lambda_v =$	—	15·23	18·54	22·38	26·03	29·75	32·91	35·66	37·98	38·83	G.
9.	$n = 0$, $a = 0·5$	$\lambda_v =$	12·20	14·99	18·23	21·79	25·52	29·25	32·67	35·69	—	—	S.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Alkoholyse des salzsauren Anilins erst bei einem 0·2 norm. Überschuss an freier Base einigermassen zurückgedrängt ist. Berechnet man mittelst der Formel von Kohlrausch

$$\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt[3]{c},$$

die ich auch in meinen früheren Arbeiten über die Leitfähigkeiten

von Salzen angewandt habe und deren theoretische Bedeutung nun erkannt ist[1]), λ_∞, so findet man aus den Mittelwerten von 6. und 7. zwischen $v = 2560$ und 640 45·68, zwischen $v = 1280$ und 320 45·75, aus dem Wert 39·52 für $v = 5120$ und dem Mittelwert für $v = 1280$ 45·87. Aus Reihe 8. zwischen 2560 und 640 46·61, aus 1280 — 320 45·72. Nimmt man endlich den letzten und den drittletzten Wert aus Reihe 9., so ergibt sich 46·46. Man sieht also, wenn man mit den für *NaCl* gefundenen Werten vergleicht, abermals, dass Natrium- und Anilinsalze in absolutem Alkohol bei unendlich grosser Verdünnung ungefähr dieselbe Leitfähigkeit besitzen.

Man sollte erwarten, dass man aus den Leitfähigkeiten des Anilinchlorhydrats die alkoholytische Konstante des Salzes in ähnlicher Weise berechnen könnte, wie dies Bredig[2]) bei wässerigen Lösungen getan hat. Indessen kommt man, auch wenn man die Dissoziationsgrade des Salzes berücksichtigt, nicht zu konstanten Werten.

Aus den eben mitgeteilten Versuchen ersieht man auch, dass kleine Wasserzusätze die Leitfähigkeit von Salzen in Alkohol nicht merkbar beeinflussen im Gegensatz zur Leitfähigkeit der Säuren, die schon durch ganz kleine Wassergehalte ganz erheblich vergrössert wird.

Grössere Wassermengen dagegen bewirken bei endlichen Verdünnungen ein Anwachsen der Leitfähigkeit, dagegen bedingen sie einen, wenn auch nicht sehr grossen Niedergang von λ_∞. Ich gebe im folgenden die von Herrn Görbitz ausgeführten Versuchsreihen über salzsaures Anilin in Alkohol mit grösseren Wasserzusätzen (n), zuerst die ohne Anilinzusatz, dann die mit überschüssigem Anilin (a). Man kann daraus auch die Alkoholyse des Salzes erkennen und ihre Zurückdrängung mit wachsendem Anilinüberschuss.

Wie bei den Versuchen ohne Wasserzusatz zeigt es sich, dass die Alkoholyse ziemlich zurückgedrängt ist, wenn der Anilinüberschuss mindestens 0·2 beträgt. Es ist deutlich zu sehen, dass λ_∞ mit steigendem Wassergehalt abnimmt. Ich habe, um vergleichbare Werte zu erhalten, λ_∞ nach der Formel von Kohlrausch aus den Leitfähigkeiten für $v = 1280$ und 320 berechnet, da die spez. Leitfähigkeiten bei grösseren Verdünnungen klein und darum unsicher sind. Wie die Tabelle zeigt, geht der Wert für λ_∞ bei einem Wassergehalt $n = 3$ von 46 auf 41 herunter. Die Leitfähigkeiten steigen bei grösseren Salzkonzentrationen mit wachsendem Wassergehalt, der Dissoziations-

[1]) J. Ch. Ghosh, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**.

Leitfähigkeit des salzsauren Anilins in wasserhaltigem Alkohol. (Görbitz.)

	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞ 1280—320
1.	$n = 0·5$, $a = 0$	—	16·31	19·84	23·52	27·23	30·78	33·75	36·26	39·19	—	—
2.	$n = 0·5$, $a = 0$	—	16·37	19·82	23·60	27·38	30·93	33·86	36·19	40·01	—	—
3.	$n = 0·5$, $a = 0·3$	—	15·77	19·05	22·63	26·27	29·57	32·56	34·94	36·20	38·49	44·1
3a.	$n = 0·5$, $a = 0·3$	—	15·73	19·08	22·67	26·29	29·89	32·91	35·31	37·11	38·96	43·6
4.	$n = 1$, $a = 0$	13·83	16·99	20·39	24·05	27·72	30·99	33·87	36·68	38·42	—	—
5.	$n = 1$, $a = 0$	—	—	20·16	23·73	27·34	30·69	33·99	36·38	38·94	—	—
6.	$n = 1$, $a = 0$	—	—	20·34	24·04	27·68	31·15	34·09	36·23	—	—	—
7.	$n = 1$, $a = 0$	—	16·87	20·27	23·90	27·60	31·12	34·11	36·40	38·37	—	—
8.	$n = 1$, $a = 0·1$	—	—	19·98	23·47	26·94	30·44	33·38	35·97	38·20	—	—
9.	$n = 1$, $a = 0·2$	—	16·49	19·87	23·40	26·96	30·22	32·81	35·26	37·27	—	43·8
10.	$n = 1$, $a = 0·2$	—	—	19·70	23·25	26·77	30·01	32·79	34·85	35·78	—	43·1
11.	$n = 1$, $a = 0·3$	—	16·20	19·45	23·04	26·53	29·88	32·74	34·89	36·20	38·70	43·3
12.	$n = 2$, $a = 0$	—	—	21·50	25·13	28·65	31·97	34·83	37·50	39·35	—	—
13.	$n = 2$, $a = 0$	—	18·02	21·98	25·11	28·70	32·03	34·85	37·45	39·04	—	—
14.	$n = 2$, $a = 0·2$	—	—	20·52	24·05	27·36	30·30	32·77	34·71	35·84	—	42·2
15.	$n = 2$, $a = 0·3$	—	17·53	20·84	24·12	27·58	30·51	32·79	34·82	36·86	—	42·2
16.	$n = 2$, $a = 0·3$	—	17·30	20·51	23·97	27·58	30·35	32·84	35·02	36·36	—	—
17.	$n = 3$, $a = 0$	—	19·08	22·47	26·20	29·65	32·83	35·57	37·70	39·88	—	—
18.	$n = 3$, $a = 0$	—	18·91	22·42	26·02	29·47	32·80	35·84	38·20	40·06	—	—
19.	$n = 3$, $a = 0·2$	—	18·36	21·58	24·85	28·03	30·89	33·14	34·66	35·87	—	41·1
20.	$n = 3$, $a = 0·3$	—	18·22	21·40	24·68	27·89	30·65	32·72	34·32	35·38	—	40·6

grad ist in wasserhaltigem Alkohol immer grösser als in wasserfreiem und dies um so mehr, je mehr Wasser vorhanden.

Ich habe aus den Leitfähigkeiten in wasserhaltigem Alkohol, so wie ich es bei den Versuchen mit wasserfreiem getan habe, die alkoholytische Konstante zu berechnen versucht. Der Alkoholysegrad x lässt sich nach Bredig[1]) aus der Differenz der Leitfähigkeiten mit und ohne Anilinzusatz berechnen, wenn λ_x für Chlorwasserstoff für die angewandte Wasser-Alkoholmischung bekannt ist. Diese Werte habe ich ja früher[2]) bestimmt. Die alkoholytische Konstante findet man, wenn n die Wasserkonzentration ist nach der Formel

$$K_B = \frac{r}{n + r} \frac{x^2 c}{(1 - x)\gamma}$$

worin γ den Dissoziationsgrad des Anilinsalzes bedeutet. Ich habe diese Rechnung für die verschiedenen Wassergehalte ausgeführt. Konstante Werte für K_B wurden nicht erhalten, aber die Grössenordnung von K_B, 10^{-6}, wie später gezeigt werden wird, kam deutlich zum Vorschein.

Um zu prüfen, ob die Herabsetzung der λ_∞-Werte durch Wasserzusatz zum Alkohol eine allgemeine Eigenschaft der Salze ist, habe ich weiter das Anilinpikrat untersuchen lassen. Die Leitfähigkeit

Leitfähigkeit des Anilinpikrats in wasserhaltigem Alkohol (G.).

	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_x 1280—320
1.	$n = 1$, $a = 0$	13·83	17·05	20·62	24·41	28·26	31·80	35·40	38·32	40·83	42·50	—
2.	$n = 1$, $a = 0·1$	13·71	16·85	20·59	24·15	28·11	31·59	34·80	37·44	39·94	41·68	—
3.	$n = 1$, $a = 0·2$	13·56	16·57	20·23	23·88	27·62	31·11	34·09	36·75	38·40	40·45	46·4
4.	$n = 3$, $a = 0$	15·66	19·05	22·66	26·01	29·92	33·25	36·28	38·78	41·37	42·80	—
5.	$n = 3$, $a = 0·1$	15·26	18·44	21·96	25·36	28·60	31·62	33·99	36·13	37·74	38·66	—
6.	$n = 3$, $a = 0·1$	15·15	18·49	21·86	25·16	28·40	31·37	34·05	35·84	37·91	38·91	—
7.	$n = 3$, $a = 0·2$	14·98	18·20	21·60	24·87	28·11	30·99	33·45	35·30	36·66	37·48	42·6

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 142 (1914).

dieses Salzes in absolutem Alkohol habe ich schon früher veröffentlicht[1]. Auf der vorigen Seite sind die Leitfähigkeitsmessungen in Alkohol mit 1 und 3 norm. Wasser mit und ohne Anilinzusatz angegeben.

λ_∞ ist für wasserfreien Alkohol, wie oben erwähnt, zu 49 im Mittel gefunden, der sich aus dem Verdünnungsintervall 1280 — 320 ergebende Wert ist 48·2. Man sieht also, dass Zusatz von 1 norm. Wasser, λ_∞ wieder um zwei Einheiten erniedrigt, für 3 norm. beträgt beim Pikrat die Erniedrigung rund fünf Einheiten, während beim salzsauren Anilin, wenn man wieder die nach Kohlrausch zwischen 1280 und 320 gefundenen Werte 45·75 und 40·6 zugrunde legt, die Erniedrigung 5·15 ist. Man darf also annehmen, dass die λ_∞-Werte bei Anilinsalzen durch gleiche Wasserzusätze gleich stark beeinflusst werden.

Für die Berechnung der Alkoholyse von Anilinsalzen schwacher Säuren war es bei der weiter oben mitgeteilten Arbeitsweise auch erwünscht, zu prüfen, ob das λ_∞ für Natriumsalze in gleicher Weise durch Wasserzusätze beeinflusst wird wie bei Anilinsalzen. Die unten mitgeteilten Leitfähigkeiten von Natriumsalzen schwacher Säuren zeigen eine Herabsetzung von λ_∞, aber diese ist im allgemeinen nicht so gross, wie die bei salzsaurem und pikrinsaurem Anilin, nämlich ungefähr drei Einheiten bei einem 3 norm. Wasserzusatz. Ich habe, um das Verhalten von Natriumsalzen mit Anilinsalzen direkt zu prüfen, einige Versuchsreihen mit Natriumpikrat in wasserhaltigem Alkohol ausführen lassen. In absolutem Alkohol ist die Leitfähigkeit dieses Salzes schon früher von Herrn Dr. M. Feigl untersucht worden[2].

Leitfähigkeit von Natriumpikrat in wasserhaltigem Alkohol (Görbitz).

$v =$	40	80	160	320	360	1280	2560	5120	λ_∞ 1280 — 320
$n = 1$	20·80	24·71	28·48	32·86	36·27	39·68	41·55	43·73	51·2
$n = 2$	22·57	26·28	30·08	33·44	36·55	39·17	40·71	43·73	48·9
$n = 3$	24·24	27·69	31·26	34·66	37·76	39·54	41·55	44·03	47·9
$n = 3$	23·96	27·53	31·02	34·02	37·03	39·45	41·95	44·28	48·5

Für Natriumpikrat in absolutem Alkohol wurde für dasselbe Verdünnungsintervall 50·4 gefunden. In diesem Falle übt also Wasser-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 236 (1920).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 67 (1916).

zusatz einen kleineren Einfluss aus, als bei dem entsprechenden Anilinsalze.

Die Wirkung des Wasserzusatzes auf λ_∞ scheint überhaupt bei verschiedenen Salzen verschieden zu sein. Versuche über die Leitfähigkelt des Chlorammoniums in Alkohol von variierendem Wassergehalt, die zu verschiedenen Zeiten mit neu dargestellten Präparaten ausgeführt wurden, zeigten, dass bei diesem Stoffe der Wassereinfluss recht klein ist. Dabei hat es sich übrigens gezeigt, das es mit der Schwerlöslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol, von der z. B. bei der Trennung desselben von organischen Salzen Gebrauch gemacht wird, nicht so weit her ist. Bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich Lösungen herstellen, die beinahe $^1/_{10}$ normal sind.

Leitfähigkeit des Chlorammoniums in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt (Görbitz).

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞ 1280 — 320
$n = 0{\cdot}0035$	18·73	22·16	25·90	29·65	33·18	36·20	38·54	40·73	41·99	47·7
$n = 0{\cdot}004$	18·62	22·00	25·68	29·25	32·74	35·73	38·20	40·92	42·50	47·5
$n = 0{\cdot}004$	18·85	22·32	26·10	29·79	33·28	36·26	38·04	40·93	41·63	47·1
$n = 0{\cdot}5$	19·06	22·48	26·06	29·57	32·96	35·85	38·72	40·91	42·54	46·5
$n = 0{\cdot}5$	19·03	22·39	25·97	29·52	32·86	35·83	38·32	40·42	41·50	47·6
$n = 1{\cdot}0$	19·65	22·96	26·50	30·02	33·25	35·98	38·40	40·35	41·83	47·2
$n = 1{\cdot}0$	19·77	23·07	26·65	30·24	33·54	36·44	38·40	40·09	41·47	46·7
$n = 2{\cdot}0$	20·60	23·99	27·48	30·94	33·95	36·58	38·96	41·50	42·12	47·5
$n = 2{\cdot}0$	20·60	23·99	27·50	30·85	33·98	36·63	38·82	41·60	42·50	47·1
$n = 3{\cdot}0$	21·31	24·67	28·03	31·22	34·33	36·72	38·72	40·29	42·35	46·2
$n = 3{\cdot}0$	21·72	24·93	28·33	31·66	34·66	37·24	38·60	40·06	41·32	45·3

Wenn auch hier die λ_∞-Werte nicht sonderlich gut untereinander stimmen, so sieht man doch deutlich, dass die Tendenz derselben, mit steigendem Wassergehalt abzunehmen, schwächer zum Vorschein kommt, als bei den anderen bisher behandelten Salzen. Dass dieses Verhalten vielleicht für Ammoniumsalze allgemein gültig ist, dafür spricht die Untersuchung eines anderen Ammoniumsalzes, nämlich des Ammoniumtrichloracetats. Bei diesem Stoff braucht man auf die Alko-

Leitfähigkeit des Ammoniumtrichloracetats in Alkohol (Görbitz).

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞ 1280 — 320
$n = 0{\cdot}004$	15·75	19·11	22·74	26·35	29·86	33·04	35·69	37·74	38·86	45·6
$n = 3{\cdot}0$	18·56	21·88	25·28	28·67	31·55	34·02	36·03	37·76	38·20	43·7

holyse nicht Rücksicht zu nehmen, da selbst trichloressigsaures Anilin in alkoholischer Lösung nur schwach gespalten ist.

Der Vergleich der mit 0·004 norm. Wasser erhaltenen Zahlen mit den Leitfähigkeiten des entsprechenden Natriumsalzes[1]) zeigt, dass Ersatz von Natrium durch Ammonium an λ_∞ wenig ändert (46·6 gegen 46), hingegen ist das Ammoniumsalz bei stärkeren Konzentrationen weitgehender dissoziiert als das Natriumsalz. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Ammoniumpikrat im Vergleich mit dem Natriumsalze[2]). Leider ist hier versäumt worden, die Leitfähigkeit bei stärkerem Wasserzusatz zu untersuchen.

Leitfähigkeit des Ammoniumpikrats in Alkohol (Görnitz).

$v =$	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞ 1280 — 320
$n = 0·004$	22·90	26·63	30·30	33·73	36·85	39·24	41·32	42·75	48·6
$n = 0·004$	23·18	26·99	30·75	34·22	36·95	39·39	41·11	42·65	48·2

Für Natriumpikrat wurde für dasselbe Intervall 50·42 und 50·72 gefunden. Auch hier ist bei dem Ammonsalz der Dissoziationsgrad bei den stärkeren Konzentrationen grösser als beim Natriumsalz.

Die Unsicherheit, wie gross bei den in folgenden Versuchen über die Alkoholyse von Anilinsalzen in wasserhaltigem Alkohol die λ_∞-Werte zu wählen sind, bringt natürlich auch eine Unsicherheit in die Berechnung der alkoholytischen Konstanten K. λ_∞ in absolutem Alkohol liegt für die meisten der untersuchten Natriumsalze bei etwa 44. Arbeitet man z. B. mit Alkohol mit 3 norm. Wasser, so ist es fraglich, ob in diesem Falle λ_∞ mit 41 zu rechnen ist, oder ob man entsprechend den oben mitgeteilten Versuchen mit Anilinsalzen die Konstante mit fünf erniedrigen soll. Ich habe konsequent die Werte für λ_∞ eingesetzt, die ich für das Natriumsalz bei dem betreffenden Wassergehalt gefunden habe. Würde man mit einem kleineren Werte rechnen, so würde K entsprechend kleiner ausfallen, denn nach der Theorie stehen K und λ_∞ im Verhältnis der Proportionalität. Vielleicht ist das Ergebnis der unten folgenden Versuche, dass bei wasserhaltigem Alkohol K immer etwas grösser ausfällt als es die Theorie verlangt, zum Teil auf die Benutzung eines zu grossen λ_∞-Wertes zurückzuführen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 54 (1916).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**.

Alkoholyse von Salzen des Anilins mit schwachen Säuren.

Wie schon in der Einleitung angegeben, bestand die angewandte Methode darin, dass zuerst Leitfähigkeitsreihen des Natriumsalzes der betreffenden Säure in absolutem Alkohol ausgeführt wurden, die gleichzeitig λ_∞ des Salzes ergaben. Hierauf wurde mit den spez. Leitfähigkeiten

$$\varkappa = \frac{\lambda_v}{1000\,v}$$

als Ordinaten und v als Abszissen eine Kurve konstruiert. Ich wählte für Verdünnungen bis $v = 640$ folgende Dimensionen: $\varkappa = 0{\cdot}00002$ und $v = 40$ entsprechen 1 cm. Für Verdünnungen von 320 ab wurde eine neue Kurve konstruiert mit $\varkappa = 0{\cdot}00001 = 2$ cm und mit $v = 160 = 1$ cm. Es wurden weiter Leitfähigkeitsmessungen der Natriumsalze mit wässerigem Alkohol mit 1 und 3 norm. Wassergehalt vorgenommen, in einem einzelnen Fall auch mit 5 norm. Wasser. Hierfür wurden neue Kurven konstruiert. Die Kurven für 2 norm. Wassergehalt wurden in den meisten Fällen durch Interpolation gefunden. Dann wurden Mischungen von Anilinlösung und Säurelösung, die entweder einander äquivalent waren oder einen Überschuss an Anilin (Säure $= a$, Anilin $= b$) enthielten, auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die Verdünnungen wurden im ersteren Fall mit reinem Alkohol bzw. mit reiner Alkohol-Wassermischung vorgenommen, in letzterem Fall mit einer Anilinlösung, die dem angewandten Überschuss entsprach. Der Anilinüberschuss ist also bei allen Verdünnungen gleich $b - a$. Die so gefundenen spez. Leitfähigkeiten $\varkappa$ wurden auf der zugehörigen Kurve abgesetzt und das zugehörige v aufgesucht. Die weitere Berechnung ist bereits in der Einleitung auseinandergesetzt. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Ich gebe nun die Versuche in folgender Ordnung: Zunächst die Leitfähigkeiten der Natriumsalze für Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt (n). Daraus sind die Kurven der spez. Leitfähigkeiten zu konstruieren. λ_∞ ist das Mittel der sich nach Kohlrauschs Formel für die Intervalle 1280 — 320, 2560 — 640, evtl. auch 5120 — 1280 berechneten Werte. Darauf folgen die Leitfähigkeitsmessungen der Anilinsäuremischungen in den verschiedenen Verdünnungen. Es bedeutet:

a die Konzentration der Säure,
b die Konzentration des Anilins,
n die Grammmoleküle Wasser per Liter Alkohol,
$\varkappa$ die beobachtete spez. Leitfähigkeit der Mischung,
K die alkoholytische Konstante des Anilinsalzes nach Gleichung (3) bzw. (3a).

$K_{ber.}$ die für wasserhaltigen Alkohol aus K_0, der Konstante für absoluten Alkohol, nach der Formel

$$\frac{K_0}{\sqrt{1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2}}$$

berechnete Konstante.

1. **Salicylsaures Anilin** (Pahle).

Leitfähigkeit des salicylsauren Natriums.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·005	9·57	12·21	15·27	18·78	22·67	26·58	30·14	33·20	35·48	(36·29)	44·5[1])
1·0	11·01	13·90	17·18	20·60	24·22	27·73	30·68	33·16	34·84	—	42·2
3·0	13·79	16·57	19·94	23·32	26·62	29·47	31·99	33·88	35·21	36·75	41
5·0	15·22	18·43	21·61	24·84	27·84	30·29	32·65	34·07	35·23	—	40

Für $n = 2{\cdot}0$ wurde $\lambda_\infty = 41{\cdot}6$ angenommen.

Alkoholyse in salicylsaurem Anilin.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}1$, $n = 0{\cdot}002$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	15·13	7·397	3·60	1·757	0·86	—	—	—	—	—
	$K =$	27·0	28·4	29·8	30·3	30·7	—	—	—	29·4	—
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}2$, $n = 0{\cdot}002$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	21·29	12·77	8·018	5·228	3·45	2·30	1·527	—	—	—
	$K =$	27·1	27·9	28·7	29·4	30·2	30·7	31·1	—	29·2	—
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}1$, $n = 0{\cdot}1$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	15·68	7·666	3·754	1·838	0·92	—	—	—	—	—
	$K =$	26·3	27·4	28·3	29·0	29·2	—	—	—	28·0	28·0
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}1$, $n = 0{\cdot}2$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	16·0	7·905	3·744	1·808	0·88	—	—	—	—	—
	$K =$	25·7	26·5	28·4	29·5	30·1	—	—	—	28·0	26·9
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}1$, $n = 1{\cdot}0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	19·86	9·739	4·879	2·301	1·142	—	—	—	—	—
	$K =$	19·4	20·0	20·3	21·2	21·9	—	—	—	20·6	20·2
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}2$, $n = 1{\cdot}0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	27·72	16·71	10·49	6·833	4·496	2·964	1·955	1·271	—	—
	$K =$	19·3	19·8	20·5	20·5	21·4	21·6	21·6	22·0	20·8	20·2
$a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}1$, $n = 2{\cdot}0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	24·6	12·17	5·98	2·953	1·472	0·756	—	—	—	—
	$K =$	15·0	15·5	16·0	16·4	16·5	16·1	—	—	15·9	14·7

[1]) Diese Leitfähigkeit ist bereits früher (Ztschr. f. phys. Chemie **91**, 62) veröffentlicht.

Alkoholyse in salicylsauerm Alkohol (Fortsetzung).

Anfangs-Konzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·1$, $b = 0·15$, $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	30·04	17·17	10·32	6·46	4·19	2·754	1·831	—	—	—
	$K =$	14·9	15·2	15·8	16·1	16·4	16·7	16·4	—	15·9	14·7
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	29·37	14·64	7·325	3·576	1·772	0·897	—	—	—	—
	$K =$	12·1	12·5	12·7	12·9	13·3	13·2	—	—	12·8	11·6
$a = 0·1$, $b = 0·2$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	40·68	24·59	15·41	9·88	6·40	4·11	2·6	1·6	—	—
	$K =$	12·2	12·4	12·8	13·2	13·4	13·9	13·8	(14·6)	13·1	11·6
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 5·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	39·04	19·56	9·7	4·8	2·43	1·256	—	—	—	—
	$K =$	8·5	8·8	9·0	9·2	9·1	8·6	—	—	8·9	8·1

Die K-Werte steigen im allgemeinen mit wachsender Verdünnung etwas an, was auch bei den meisten anderen Salzen von schwachen Basen uud schwachen Säuren der Fall ist. Die Abnahme der alkoholytischen Konstante mit steigendem Wassergehalt tritt deutlich hervor, sie bleibt etwas hinter der theoretischen zurück. Die Versuche mit 0·1 und 0·2 norm. Wasser sind mit der Kurve und dem λ_∞ für wasserfreien Alkohol berechnet, was nach den früher gemachten Erfahrungen berechtigt ist.

2. *o*-Nitrobenzoesaures Anilin (Pahle und Görbitz).

Die Leitfähigkeiten des Natriumsalzes sind von beiden Beobachtern ausgeführt. Sie differieren etwas bei den stärksten Verdünnungen.

Leitfähigkeit von Natrium-*o*-nitrobenzoat in Alkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞	
0·011	7·68	9·75	12·49	15·70	19·33	23·24	26·89	29·93	32·37	34·46	41·7	P.
0·004	—	9·73	12·47	15·69	19·31	23·33	27·42	30·71	33·28	(35·94)	43·3	G.
1·0	8·9	11·47	14·43	17·80	21·42	25·09	28·51	31·01	33·25	34·35	41·2	P.
1·0	—	11·25	14·24	17·66	21·36	25·20	28·11	31·82	33·75	(37·17)	43·2	G.
3·0	11·02	13·93	17·08	20·49	23·90	27·05	29·73	31·64	33·74	34·79	40·5	P.
3·0	—	13·74	17·01	20·50	24·02	27·48	30·50	32·82	34·56	(38·09)	41·2	G.

Bei den Versuchen über Alkoholyse wurde mit den Werten 43, 42 und 41 für $n = 0$, 1, 3 gerechnet.

Alkoholyse des *o*-nitrobenzoesauren Anilins.

Anfangs-konzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	K Mittel	K ber.	
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	15·09 26·1	7·66 26·2	3·786 26·9	1·848 27·8	0·92 27·9	— —	— —	— —	— 27·0	— —	P.
$a = 0·05$ $b = 0·1$ $n = 0·0035$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	— —	10·5 26·7	6·407 26·9	4·1 27·2	2·7 27·4	1·773 28·1	1·23 27·1	0·82 27·3	— 27·2	— —	G.
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 0·1$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	15·61 25·2	7·83 25·6	3·894 26·0	1·92 26·6	0·95 27·0	— —	— —	— —	— 26·1	— 25·9	P.
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	19·29 19·6	9·8 19·7	4·9 19·9	2·438 20·1	1·23 20·1	— —	— —	— —	— 19·9	— 18·7	P.
$a = 0·05$ $b = 0·1$ $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	— —	13·5 19·9	8·23 20·2	5·265 20·3	3·463 20·3	2·3 20·6	1·527 20·9	0·78 20·8	— 20·7	— 18·7	G.
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	27·56 13·0	14·11 12·8	7·114 12·9	3·57 13·0	1·79 13·0	0·925 12·7	— —	— —	— 12·9	— 10·7	P.
$a = 0·05$ $b = 0·1$ $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$ $K =$	— —	19·34 12·9	11·84 13·2	7·57 13·2	4·812 13·6	3·16 13·5	2·028 13·8	1·358 13·0	— 13·3	— 10·7	G.

3. *m*-Nitrobenzoesaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natrium-*m*-nitrobenzoats in Alkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·005	11·39	14·45	17·92	21·79	25·69	29·55	32·52	34·84	37·11	44·3
0·005	11·12	14·18	17·73	21·50	25·24	29·07	32·26	34·43	36·92	44·3
1·0	12·99	16·17	19·71	23·39	26·83	29·94	33·05	35·28	37·53	43·9
1·0	12·81	16·03	19·65	23·26	26·73	29·85	32·70	34·55	(38·22)	42·6
3·0	15·54	18·86	22·38	25·87	29·14	31·77	34·16	36·10	(38·55)	43·1
3·0	15·55	18·77	22·31	25·81	29·06	31·77	34·20	35·86	37·38	42·7

Ich habe die folgenden Versuche mit den λ_∞-Werten 443, 43 und 42 berechnet.

Alkoholyse des *m*-nitrobenzoesauern Anilins.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	3·988	1·96	0·96	—	—	—
	$K =$	53·4	54·5	55·9	—	54·6	—
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	5·666	3·368	2·168	1·433	—	—
	$K =$	53·0	54·6	54·7	55·1	54·4	—
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	5·204	2·59	1·21	0·67	—	—
	$K =$	39·8	40·2	39·5	38·9	39·6	37·6
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	7·704	3·803	1·944	0·986	—	—
	$K =$	25·9	26·4	25·8	25·6	25·9	21·5

4. *p*-Nitrobenzoesaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natrium-*p*-nitrobenzoats in Alkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·005	12·18	15·33	18·90	22·77	26·50	30·04	33·04	34·97	36·65	43·4
0·005	12·21	15·36	18·96	22·78	26·57	30·21	33·06	35·23	37·24	44·1
1·0	13·81	17·08	20·61	24·32	27·92	31·13	33·82	36·30	(38·14)	44·5
1·0	13·71	17·06	20·76	24·27	27·84	30·82	33·77	36·10	37·58	44·3
3·0	16·05	19·37	22·73	26·05	28·90	31·28	33·83	35·84	(37·94)	42·9
3·0	16·02	19·38	22·83	26·08	29·09	31·69	33·73	35·66	(37·84)	42·0

Die λ_∞-Werte für $n = 1·0$ scheinen zu hoch. Ich habe die folgenden Versuche mit 44, 43 und 42 berechnet.

Alkoholyse des *p*-nitrobenzoesauern Anilins.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0·005$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	5·782	3·484	2·228	1·488	—	—	—	—	—
	$K =$	52·2	53·1	53·4	53·1	—	—	—	53·0	—
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	7·62	4·588	2·956	1·962	1·308	0·90	—	—	—
	$K =$	38·3	39·0	38·9	38·9	39·8	39·4	—	39·1	36·6
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	11·6	7·02	4·466	2·924	1·943	1·315	0·78	—	—
	$K =$	24·0	24·2	24·5	24·8	25·0	25·1	24·6	24·6	21·1
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	11·65	6·93	4·376	3·132	2·224	—	—	—	—
	$K =$	23·9	24·6	25·1	23·0	21·6	—	—	23·6	21·1

5. 3·5-Dinitrobenzoesaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natrium-3·5-dinitrobenzoats in Alkohol.

n	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·0035	19·88	23·58	27·33	30·37	33·14	35·33	36·97	43·4

Alkoholyse des 3·5-dinitrobenzoesauern Anilins.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0·0035$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	20·29	12·38	7·732	5·027	3·286	2·134	—
	$K =$	13·3	13·1	13·5	13·6	13·9	13·9	13·6

Versuche mit Wasserzusatz wurden nicht ausgeführt.

6. 2·4-Dinitrobenzoesaures Anilin (Görbitz).

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·007	13·23	16·42	19·99	23·78	27·67	30·98	34·25	35·99	38·50	45·2
1·0	14·89	18·24	21·57	25·26	28·78	31·82	34·04	36·02	(38·76)	43·1
3·0	17·12	20·31	23·66	26·88	29·69	32·11	34·27	36·34	—	42·8
3·0	17·06	20·36	23·69	26·88	29·71	32·11	34·50	36·07	—	42·7

Ich habe die Alkoholyse mit den Zahlen für $\lambda_\infty = 45$, 43 und 42 berechnet.

Alkoholyse des 2·4-dinitrobenzoesauern Anilins.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0·005$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	35·65	22·77	14·11	8·954	5·655	—	—	—	—
	$K =$	6·06	5·95	6·28	6·29	6·16	—	—	6·12	—
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	32·16	17·05	8·786	4·465	2·23	1·15	—	—	—
	$K =$	4·63	4·64	4·72	4·83	5·01	4·87	—	4·77	4·22
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	40·97	22·16	11·68	6·07	3·137	1·634	—	—	—
	$K =$	3·08	3·14	3·05	3·06	2·95	2·87	2·64	2·96	2·42

7. Benzoesaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natriumbenzoats in Alkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·005	9·44	12·20	15·52	19·28	23·42	27·52	31·18	33·48	35·79	43·9
1·0	11·07	14·10	17·56	21·28	25·11	28·72	31·95	34·10	35·79	43·3
1·0	11·07	14·07	17·52	21·34	25·17	28·68	31·88	34·15	35·64	42·9
3·0	13·48	16·80	20·30	23·95	27·36	30·46	32·70	34·46	36·34	41·8

Gerechnet wurde mit den λ_∞-Werten 44, 43 und 42.

Alkoholyse des benzoesauren Anilins.

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 0·005$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	1·462	0·93	0·63	—	—	—
	$K =$	259	263	260	—	261	—
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	2·0	1·317	0·874	0·606	—	—
	$K =$	185	181	183	181	182	180
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	2·995	1·913	1·284	0·90	—	—
	$K =$	119	120	119	117	119	103

8. Phenylessigsaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natriumphenylacetats in Alkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·005	8·93	11·56	14·69	18·43	22·13	26·20	29·80	32·76	34·94	43·5

Alkoholyse des phenylessigsauren Anilins.

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	K_{Mittel}
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 0·004$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	1·543	1·004	—
	$K =$	245	243	244

9. Ameisensaures Anilin (Görbitz).

Leitfähigkeit des Natriumformiats in Alkohol.

n	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0·007	15·73	19·38	23·38	27·37	31·30	34·69	37·32	40·33	48·2
0·007	15·68	19·48	23·44	27·60	31·73	35·11	38·27	40·09	48·9
1·0	17·47	21·16	25·12	28·94	32·52	35·66	38·30	40·45	47·9
2·0	19·52	22·97	26·78	30·54	33·91	36·70	39·30	41·04	48·0
3·0	20·52	24·12	27·86	31·32	34·32	37·08	39·12	40·97	47·0
3·0	20·65	24·34	28·02	31·53	34·66	37·07	39·12	40·97	46·9

Die λ_∞-Werte liegen hier nahe beieinander. Ich habe für absoluten Alkohol die Zahl 49 gewählt, bei den drei Wassergehalten die Zahlen 48, 47·5 und 47.

Alkoholyse des ameisensauren Anilins.

Anfangs-konzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	4·388	2·11	1·02	—	—	—	—	—
	$K =$	—	54·4	56·7	58·8	—	—	—	56·6	—
$a = 0·1$, $b = 0·2$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	13·53	7·702	4·755	3·065	2·056	1·402	—	—	—
	$K =$	(49·3)	53·0	55·5	57·5	58·4	59·0	—	56·7	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	12·50	5·806	2·817	1·404	—	—	—	—	—
	$K =$	36·7	39·7	41·3	41·5	—	—	—	39·8	39·1
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	10·07	6·24	4·027	2·71	1·823	1·241	—	—
	$K =$	—	39·4	40·8	42·3	42·6	43·2	43·9	42·0	39·1
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	7·155	3·444	1·695	0·86	—	—	—	—
	$K =$	—	31·6	33·2	33·8	33·5	—	—	33·0	28·3
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	8·776	4·231	2·088	1·06	—	—	—	—
	$K =$	—	25·4	26·5	26·9	26·6	—	—	26·4	22·4

10. Dichloressigsaures Anilin.

Die Leitfähigkeit des entsprechenden Natriumsalzes in absolutem Alkohol ist bereits früher veröffentlicht[1]. Für λ_∞ habe ich damals 52 angenommen, ein Wert, der möglicherweise etwas zu hoch ist. Für die Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol zeigte es sich, dass auch

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 58 (1916).

hier die aus den verschiedenen Verdünnungsintervallen berechneten Werte nicht gut übereinstimmten. Ich habe die Mittelwerte angenommen.

Leitfähigkeit des Natriumdichloracetats in wasserhaltigem Alkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
1·0	11·42	14·40	17·83	21·62	25·39	28·90	32·32	35·42	38·32	41·37	48
3·0	13·81	17·13	20·63	24·16	27·65	30·79	33·41	35·79	37·37	—	45

Alkoholyse des dichloressigsauren Anilins (Hougen und Görbitz).

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$	
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	31·12	16·38	8·44	4·275	—	—	—	—	—	
	$K =$	5·48	5·60	5·83	6·04	—	—	—	5·74	—	H.
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	31·8	16·62	8·392	4·12	—	—	—	—	—	
	$K =$	5·36	5·49	5·86	6·33	—	—	—	5·76	—	G.
$a = 0·05$, $b = 0·15$, $n = 0·007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	45·69	28·88	18·23	11·38	6·986	4·181	2·427	—	—	
	$K =$	5·76	5·61	5·86	5·70	5·39	(6·67)	(7·09)	5·66	—	G.
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·1$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	31·84	16·9	8·715	4·425	2·234	1·15	—	—	—	
	$K =$	5·24	5·33	5·60	5·76	5·83	5·95	—	5·62	5·51	H.
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	36·04	19·21	9·956	5·212	2·588	1·341	—	—	—	
	$K =$	3·94	4·11	4·36	4·32	4·50	4·62	—	4·34	3·95	H.
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	42·5	22·88	11·98	5·99	3·13	—	—	—	—	
	$K =$	3·23	3·20	3·28	3·31	3·40	—	—	3·28	2·86	H.
$a = 0·025$, $b = 0·025$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	25·63	13·53	7·048	3·65	1·95	1·04	—	—	
	$K =$	—	2·52	2·65	2·76	2·57	2·48	2·42	2.56	2·26	H.

Bei $K_{\text{ber.}}$ ist von dem Mittelwert der Konstanten für absolutem Alkohol 5·72 ausgegangen. Für die Reihe mit $n = 2$ wurde λ_∞ zu 46·5 gesetzt.

11. Trichlorbuttersaures Anilin (Pahle).

Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes in absolutem Alkohol ist schon früher von Herrn Schjerve[1]) bestimmt worden. Ich wiederhole hier

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 50 (1916).

die Mittelwerte dieser Bestimmungen in der ersten Reihe der folgenden Tabelle.

Leitfähigkeit des Natriumtrichlorbutyrats in Alkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	λ_∞
0	—	15·14	18·71	22·59	25·95	30·23	33·37	35·61	37·71	45·0
0·011	11·94	15·06	18·62	22·38	26·29	29·94	33·85	34·97	(36·45)	43·8
1·0	13·81	17·07	20·68	24·37	27·95	30·96	33·42	35·24	37·02	42·8
3·0	16·50	19·80	23·32	26·59	29·48	31·89	34·02	35·17	36·71	41·3

Gerechnet wurde mit 45, 42·8 und 41·3. Für die Reihe mit $n = 2·0$ wurde $\lambda_\infty = 42$ angenommen. Bei der Reihe mit 0·2 norm. wurden die Zahlen für absoluten Alkohol benutzt.

Alkoholyse des trichlorbuttersauren Anilins.

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n =$	$\varkappa \cdot 15^5 =$	33·1	18·06	9·39	4·65	2·18	—	—	—	—
	$K =$	3·71	4·14	4·43	4·54	5·05	—	—	4·40	—
$a = 0·05$, $b = 0·1$, $n =$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	41·61	26·32	16·68	10·46	6·43	3·84	—	—	—
	$K =$	4·05	4·04	4·38	4·48	4·25	4·82	—	4·34	—
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·2$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	34·11	18·7	9·81	4·96	2·43	—	—	—	—
	$K =$	3·55	3·87	3·96	4·11	4·41	—	—	3·98	4·0
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	38·49	21·25	11·3	5·74	3·00	1·53	0·79	—	—
	$K =$	3·03	3·13	3·12	3·16	3·17	3·09	2·96	3·09	3·02
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	43·53	24·16	12·98	6·81	3·51	18·12	—	—	—
	$K =$	2·52	2·57	2·47	2·40	2·49	2·39	—	2·47	2·19
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	47·97	26·89	14·35	7·58	3·95	2·06	1·1	—	—
	$K =$	2·21	2·10	2·09	1·93	2·07	1·94	2·0	2·05	1·73

Die Affinitätsgrösse des Anilins und die Dissoziationskonstanten der Säuren.

Die in obigen Versuchen angewandte Methode zur Bestimmung der alkoholytischen Konstante K der Anilinsalze ist keine ganz exakte, denn die Annahme, unter der sie gilt, dass die Leitfähigkeitskurven der Anilinsalze mit denen der Natriumsalze zusammenfallen, trifft

nicht streng zu. Dies zeigt sich auch schon in dem ausgeprägten Gang nach oben, den die K-Werte, namentlich bei den Versuchen in absolutem Alkohol, aufweisen. Dass indessen unsere K-Werte trotzdem wenigstens angenähert richtig sein müssen, geht aus folgendem hervor:

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, ist die alkoholytische Konstante in absolutem Alkohol, K_0, die zweite Wurzel aus dem Quotienten der Affinitätsgrösse des Anilins durch die Dissoziationskonstante der Säure

$$K_0 = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}}.$$

Wenn nun unsere K_0-Werte eine reale Bedeutung haben, so muss man durch Einsetzen des jeweiligen K_S für K_B angenähert denselben Wert erhalten. Die Grösse von K_S habe ich für drei der elf angewandten Säuren, nämlich für Salicylsäure, Dichloressigsäure und Trichlorbuttersäure schon früher bestimmt[1]. Ich will, ehe ich an die Berechnung von K_B gehe, die Versuche, die K_S für die übrigen acht Säuren ergeben, mitteilen. Die Bestimmungen sind sämtlich von Herrn Görbitz ausgeführt.

1. o-Nitrobenzoesäure.

Die Leitfähigkeit wurde in Alkohol von $n = 0.0035$ und 3.0 bestimmt. λ_∞ für völlig wasserfreien Alkohol ist 85·5, entsprechend der Differenz der entsprechenden Werte für $NaCl$ (46·5) und dem Na-Salz der Säure 43 (λ_∞ für $HCl = 89$)[2]. Die Werte für λ_∞ in wasserhaltigen Alkoholen wurden nach der dort gegebenen Formel berechnet.

$$n = 0.0035. \quad \lambda_\infty = 83.1.$$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·203	$1.96 \cdot 10^{-6}$	0·009655	0·000116	$2.74 \cdot 10^{-9}$
0·1015	$1.29 \cdot 10^{-6}$	0·01162	0·000153	$2.37 \cdot 10^{-9}$
				Mittel: $2.56 \cdot 10^{-9}$

$$K_{S0} = \frac{2.56 \cdot 10^{-9} \cdot 0.0583}{0.0618} = 2.42 \cdot 10^{-9}.$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 131 (1914).

$n = 3. \quad \lambda_x = 46.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·1056	1·29 · 10⁻⁵	0·1222	0·00266	7·47 · 10⁻⁷
0·0528	0·91 · 10⁻⁵	0·1724	0·00375	7·44 · 10⁻⁷
0·0264	0·665 · 10⁻⁵	0·2519	0·00548	7·96 · 10⁻⁷
				Mittel: 7·62 · 10⁻⁷

$$K_{S0} = \frac{7{\cdot}62 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}0583 \cdot 6{\cdot}4} = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-9}.$$

2. 2,4-Dinitrobenzoesäure.

$n = 0{\cdot}007. \quad \lambda_x = 83. \quad \lambda_x$ für wasserfreien Alkohol $= 87{\cdot}5.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·1	6·034 · 10⁻⁶	0·0603	0·000698	5·28 · 10⁻⁸
0·05	4·179 · 10⁻⁶	0·0836	0·00101	5·08 · 10⁻⁸
0·025	3·052 · 10⁻⁶	0·1221	0·00147	5·42 · 10⁻⁸
				Mittel: 5·26 · 10⁻⁸

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·1	5·951 · 10⁻⁶	0·0595	0·000717	5·14 · 10⁻⁸
0·05	4·195 · 10⁻⁶	0·0839	0·00101	5·11 · 10⁻⁸
0·025	3·002 · 10⁻⁶	0·1201	0·00145	5·24 · 10⁻⁸
				Mittel: 5·16 · 10⁻⁸

$$K_{S0} = \frac{5{\cdot}21 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}0653} = 4{\cdot}65 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 1{\cdot}0. \quad \lambda_x = 47.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·1	2·0 · 10⁻⁵	0·200	0·00426	1·82 · 10⁻⁶
0·05	1·4 · 10⁻⁵	0·281	0·00598	1·80 · 10⁻⁶
0·025	0·908 · 10⁻⁵	0·393	0·00836	1·76 · 10⁻⁶
0·0125	0·702 · 10⁻⁵	0·562	0·01196	1·81 · 10⁻⁶
				Mittel: 1·80 · 10⁻⁶

$$K_{S0} = \frac{1{\cdot}80 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{1{\cdot}0583 \cdot 2{\cdot}2} = 4{\cdot}51 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 3.0. \quad \lambda_{\infty} = 48.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0.1	$5.812 \cdot 10^{-5}$	0.5812	0.01211	$1.48 \cdot 10^{-5}$
0.05	$4.114 \cdot 10^{-5}$	0.8224	0.01714	$1.50 \cdot 10^{-5}$
0.025	$2.864 \cdot 10^{-5}$	1.146	0.02385	$1.46 \cdot 10^{-5}$
0.0125	$2.025 \cdot 10^{-5}$	1.620	0.03375	$1.47 \cdot 10^{-5}$
0.00625	$1.394 \cdot 10^{-5}$	2.230	0.04646	$1.42 \cdot 10^{-5}$
				Mittel: $1.47 \cdot 10^{-5}$

$$K_{S_0} = \frac{1.47 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0583}{3.0583 \cdot 6.4} = 4.38 \cdot 10^{-8}.$$

3. 3,5-Dinitrobenzoesäure.

Bei den nun folgenden Säuren ist, da Wasserzusatz die Leitfähigkeit bedeutend erhöht und die Beziehung zwischen Wassergehalt und Affinitätsgrösse durch meine früheren Untersuchungen, die auch durch das Verhalten der beiden eben behandelten Säuren gestützt werden, festgestellt ist, wurden die Dissoziationskonstanten in Alkohol mit 3 Mol. Wasser bestimmt, woraus K_{S_0} berechnet wurde. Bei der 3,5-

$n = 3.0. \quad \lambda_{\infty} = 46.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0.205	$3.376 \cdot 10^{-5}$	0.1642	0.00357	$2.62 \cdot 10^{-6}$
0.1025	$2.425 \cdot 10^{-5}$	0.2366	0.005143	$2.73 \cdot 10^{-6}$
0.05125	$1.740 \cdot 10^{-5}$	0.3390	0.00737	$2.80 \cdot 10^{-6}$
0.02563	$1.224 \cdot 10^{-5}$	0.4776	0.01038	$2.79 \cdot 10^{-6}$
				Mittel: $2.74 \cdot 10^{-6}$

$$K_{S_0} = \frac{2.74 \cdot 10^{-6} \cdot 0.0583}{3.0583 \cdot 6.4} = 8.16 \cdot 10^{-9}.$$

4. *m*-Nitrobenzoesäure.

$n = 3.0. \quad \lambda_{\infty} = 47.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0.1045	$7.15 \cdot 10^{-6}$	0.0684	0.001456	$2.22 \cdot 10^{-7}$
0.05225	$5.01 \cdot 10^{-6}$	0.0959	0.00204	$2.18 \cdot 10^{-7}$
0.02613	$3.69 \cdot 10^{-6}$	0.1412	0.003004	$2.37 \cdot 10^{-7}$
				Mittel: $2.26 \cdot 10^{-7}$

$$K_{S_0} = \frac{2.26 \cdot 10^{-7} \cdot 0.0583}{3.0583 \cdot 6.4} = 6.73 \cdot 10^{-10}.$$

Dinitrobenzoesäure hätte sich K_0 noch direkt bestimmen lassen, bei den übrigen Säuren, deren Dissoziationskonstante von der Grössenordnung 10^{-10} und darunter ist, wäre dies kaum mehr möglich gewesen. Für die 3,5-Dinitrobenzoesäure in absolut wasserfreiem Alkohol ist $\lambda_\infty = 85{\cdot}5$.

5. *p*-Nitrobenzoesäure.

$n = 3{\cdot}0. \quad \lambda_\infty = 47.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	$K_{S'}$
0·1070	$7{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$	0·0697	0·001484	$2{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$
0·0535	$5{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$	0·1002	0·002132	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-7}$
0·02675	$4{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$	0·1503	0·003198	$2{\cdot}74 \cdot 10^{-7}$
				Mittel: $2{\cdot}51 \cdot 10^{-7}$

$$K_{S_0} = \frac{2{\cdot}51 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}0583 \cdot 6{\cdot}4} = 7{\cdot}48 \cdot 10^{-10}.$$

6. Benzoesäure.

$n = 3{\cdot}0. \quad \lambda_\infty = 47.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·199	$2{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$	0·01186	0·0002523	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$
0·0995	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$	0·01648	0·0003506	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-8}$
				Mittel: $1{\cdot}245 \cdot 10^{-8}$

$$K_{S_0} = \frac{1{\cdot}245 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}0583 \cdot 6{\cdot}4} = 3{\cdot}71 \cdot 10^{-11}.$$

7. Phenylessigsäure.

$n = 3. \quad \lambda_\infty = 46{\cdot}5.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·205	$2{\cdot}59 \cdot 10^{-6}$	0·01263	0·0002717	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-8}$
0·1025	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-6}$	0·01825	0·0003832	$1{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$
				Mittel: $1{\cdot}53 \cdot 10^{-8}$

$$K_{S_0} = \frac{1{\cdot}57 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}0583 \cdot 6{\cdot}4} = 4{\cdot}55 \cdot 10^{-11}.$$

8. Ameisensäure.

$n = 3{\cdot}0. \quad \lambda_\infty = 52.$

c	$\varkappa$	λ_v	γ	K_S
0·1125	$8{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$	0·0762	0·001465	$2{\cdot}42 \cdot 10^{-7}$
0·05625	$5{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$	0·1054	0·002027	$2{\cdot}32 \cdot 10^{-7}$
0·02813	$4{\cdot}29 \cdot 10^{-6}$	0·1525	0·002933	$2{\cdot}43 \cdot 10^{-7}$
				Mittel: $2{\cdot}39 \cdot 10^{-7}$

$$K_{S0} = \frac{2{\cdot}39 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}0583 \cdot 6{\cdot}4} = 7{\cdot}12 \cdot 10^{-12}.$$

Ich gebe nun in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der K_S- und K-Werte für die verschiedenen Säuren auf wasserfreien Alkohol bezogen, und berechne daraus K_B nach der Gleichung:

$$K_B = K^2 \cdot K_S.$$

Bezüglich der K_S-Werte, der Dissoziationskonstanten der Säuren, möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass dieselben die gleiche Reihenfolge ergeben, wie die entsprechenden Konstanten in wässeriger Lösung. Nur Phenylessigsäure und Benzoesäure, deren Dissoziationskonstanten in beiden Lösungsmitteln sehr nahe beieinander liegen, bilden insofern eine Ausnahme, indem erstere Säure in alkoholischer Lösung etwas stärker ist als Benzoesäure, in wässeriger dagegen etwas schwächer. Der Quotient des K_S-Wertes in Wasser durch den in Alkohol ist überall von der Grössenordnung 10^6.

Berechnung von K_B aus K und $K_{S'}$.

	$K_{S'}$	K	$K_B \cdot 10^{-6}$
$C_4H_5Cl_3O_2$	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	4·37	1·99
$C_2H_2Cl_2O_2$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	5·75	1·72
2,4-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$.	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$	6·12	1·74
3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$.	$8{\cdot}16 \cdot 10^{-9}$	13·6	1·51
o-$C_6H_4(NO_2)COOH$ . .	$2{\cdot}42 \cdot 10^{-9}$	27·1	1·82
o-$C_6H_4(OH)COOH$ . .	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	29·3	1·89
p-$C_6H_4(NO_2)COOH$ . .	$7{\cdot}48 \cdot 10^{-10}$	53·0	2·10
m-$C_6H_4(NO_2)COOH$.	$6{\cdot}73 \cdot 10^{-10}$	54·5	2·0
CH_2O_2	$7{\cdot}12 \cdot 10^{-10}$	56·6	2·28
$C_6H_5CH_2COOH$ . . .	$4{\cdot}55 \cdot 10^{-11}$	244	2·71
C_6H_5COOH	$3{\cdot}71 \cdot 10^{-11}$	261	2·53

Die Übereinstimmung der K_B-Werte muss als genügend angesehen werden, wenn man bedenkt, wieviel Einzelbestimmungen nötig sind, um zu dieser Grösse zu gelangen. Dass bei den zwei schwächsten Säuren K_B etwas zu gross ausfällt, ist wohl der Ungenauigkeit, die mit der Bestimmung von K_S bei so schwachen Elektrolyten verknüpft ist, zuzuschreiben[1]). Man muss nach diesen Resultaten annehmen, dass K_B für alle untersuchten Anilinsalze ein und dieselbe Grösse ist, und wir setzen daher die Affinitätskonstante des Anilins

$$K_B = \frac{[C_6H_5NH_2][H^\cdot]}{[C_6H_5NH_3^\cdot]} = 2 \cdot 10^{-6}.$$

Der Einfluss des Wassers auf die Alkoholyse.

In der Einleitung ist gezeigt worden, dass der Wassergehalt des Alkohols nur insoweit Einfluss auf die Alkoholyse haben kann, als durch dessen Anwesenheit die dissoziierende Kraft des Alkohols vergrössert wird. Dass die Dielektrizitätskonstante des Alkohols wächst, je mehr Wasser er enthält, ist von Nernst[2]) nachgewiesen worden. Ich habe den Einfluss, den die durch Wasserzusatz geänderte dissoziierende Kraft des Lösungsmittels auf die Dissoziation von in Alkohol gelösten Säuren ausübt, durch die empirisch gefundene Formel auszudrücken versucht:

$$K'_S = K_{S0}(1 + 0{\cdot}9\,n + 0{\cdot}3\,n^2),$$

worin n die Anzahl Grammole Wasser, K_{S0} die Dissoziationskonstante der Säure in reinem Alkohol, K'_S die Dissoziationskonstante bedeutet, welche der Säure in wasserhaltigem Alkohol zukommen würde, wenn nicht die chemische Umsetzung von $(C_2H_5OH, H)^\cdot$ zu $(H_2O, H)^\cdot$ stattfände. Danach wird die alkoholytische Konstante K_n zu K_0, der Konstante in reinem Alkohol in folgender Beziehung stehen:

$$K_n = \frac{K_0}{\sqrt{1 + 0{\cdot}9\,n + 0{\cdot}3\,n^2}}.$$

Die in den Tabellen über Alkoholyse aufgeführten Werte $K_{\text{ber.}}$ sind nach dieser Formel gewonnen. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der alkoholytischen Konstanten der Anilinsalze von Säuren für K_0, K_1, K_2 und K_3.

---

[1]) Geht man von $K_B = 2 \cdot 10^{-6}$ aus und berechnet daraus K_S für Phenylessigsäure und Benzoesäure, so erhält man für erstere Säure $3{\cdot}36 \cdot 10^{-11}$, für letztere $2{\cdot}94 \cdot 10^{-11}$, welche Werte wohl der Wahrheit näher kommen, als die oben angegebenen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622 (1894).

Säure	K_0	K_1		K_2		K_3	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
Trichlorbuttersäure . .	4·37	3·09	3·02	2·47	2·19	2·05	1·73
Dichloressigsäure . .	5·75	4·34	3·95	3·28	2·86	2·56	2·26
2,4-Dinitrobenzoesäure.	6·12	4·77	4·22	—	—	2·96	2·42
o-Nitrobenzoesäure . .	27·1	20·3	18·7	—	—	13·1	10·7
Salicylsäure	29·3	20·7	20·2	15·9	14·7	13·0	11·6
p-Nitrobenzoesäure . .	53·0	39·1	36·6	—	—	23·6	21·1
m-Nitrobenzoesäure .	54·5	39·6	37·6	—	—	25·9	21·5
Ameisensäure. . . .	56·6	40·9	39·1	33·0	28·3	26·4	22·4
Benzoesäure	261	182	180	—	—	119	103

Nach obiger Formel sollen zwischen K_0 und K_n folgende Verhältnisse auftreten:

$$\frac{K_0}{K_1} = 1{\cdot}45 \qquad \frac{K_0}{K_2} = 2{\cdot}0 \qquad \frac{K_3}{K_2} = 2{\cdot}53.$$

Gefunden wurde im Mittel:

$$\frac{K_0}{K_1} = 1{\cdot}37 \qquad \frac{K_0}{K_2} = 1{\cdot}78 \qquad \frac{K_3}{K_2} = 2{\cdot}16.$$

Die Übereinstimmung ist nicht gerade glänzend, man sieht, dass die gefundenen Werte um so mehr hinter den theoretischen zurückbleiben, je mehr der Wassergehalt steigt. Indessen ist zu bedenken, dass λ_∞ etwas unsicher ist. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass λ_∞ bei Anilinsalzen in wasserhaltigem Alkohol stärker abzunehmen scheint als bei den Natriumsalzen, deren λ_∞ bei der Berechnung benutzt sind. Ferner ist auch in den K_0-Werten eine Unsicherheit. Wie die meisten Versuchsreihen zeigen, steigt K_0 mit wachsender Verdünnung etwas an. Vermutlich sind gerade die höchsten K_0-Werte die richtigsten, da die Kurven der Anilin- und Natriumsalze nicht ganz zusammenfallen, aber mit steigender Verdünnung sich einander immer mehr nähern. Alles dieses in Betracht gezogen, muss man sich mit der erzielten Übereinstimmung zufrieden geben, und das Resultat der Untersuchung ist, dass die Rückdrängung der Alkoholyse durch Wasserzusätze im wesentlichen auf der Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, nicht aber auf der totalen Zunahme der Dissoziationskonstante der Säuren beruht. Wäre letzteres der Fall, so müssten die K_n-Werte mit wachsendem Wassergehalt in ganz anderem Masse abnehmen. Folgende Beispiele zeigen dies: Für Salicylsäure ist K_S für absoluten Alkohol $2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$, für $n = 0{\cdot}2$ gleich $1{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$. Dann

wäre

$$K_n = K_0 \sqrt{\frac{2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}}{1{\cdot}27 \cdot 10^{-8}}} = 12{\cdot}2,$$

während 28 gefunden wurde (theor. 26·9). Für Trichlorbuttersäure würde sich für denselben Wassergehalt 1·9 ergeben, während der Versuch 3·98 ergab (theor. 4·0). Für 3 norm. Wasser wäre für dieselbe Säure $K_n = 0{\cdot}245$, während 2·05 gefunden wurde (theor. 1·73)[1].

[1]) Ich habe versucht, eine Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten von Alkoholen mit dem Wassergehalt n und dessen dissoziierende Wirkung auf Säuren zu finden. Ich habe analog der Theorie von J. Ch. Ghosh (Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 [1921]), nach der bei starken Elektrolyten die Logarithmen der Dissoziationsgrade umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sind, die Annahme gemacht

$$\log K'_{S_0} = \frac{\text{konst.}}{D_0} \quad \text{und} \quad \log K'_{S_n} = \frac{\text{konst.}}{D_n}.$$

Unter K'_{S_n} verstehe ich, wie oben bemerkt, die Dissoziationskonstante, die die Säure in einem Alkohol mit n Wasser hätte, wenn keine Einwirkung des Wassers auf das Wasserstoffion stattfände. K'_{S_n} lässt sich aus K'_{S_n} nach der Formel berechnen:

$$K'_{S_n} = \frac{K'_{S_n} \cdot 0{\cdot}0583}{n + 0{\cdot}0583} = K_{S_0}(1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2).$$

Man kommt so zu der Beziehung

$$K_{S_0}^{\frac{D_0}{D_n}} = K'_{S_n}.$$

Aus Nernsts Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten für wasserhaltige Alkohole bekam ich durch Interpolation

$$\frac{D_0}{D_1} = 0{\cdot}97, \quad \frac{D_0}{D_2} = 0{\cdot}956 \quad \text{und} \quad \frac{D_0}{D_3} = 0{\cdot}937,$$

doch geben diese Zahlen in obige Gleichung eingesetzt zu niedrige K'_{S_n}-Werte. Durch Ausprobieren fand ich, dass sich mit den Zahlen 0·96, 0·932 und 0·912 die alkoholytischen Konstanten K_n aus den K_0-Werten verhältnismässig am besten berechnen liessen. Dies geschieht nach der Formel

$$K_n = K_0 \sqrt{K'_{S_0}{}^{1-\frac{D_0}{D_n}}}.$$

Die so erhaltenen K_n-Werte stimmten ziemlich genau mit den nach der alten Formel berechneten, also auch nicht scharf mit den experimentell gefundenen. Nur für Benzoesäure, die schwächste untersuchte Säure, fiel K_3 viel zu niedrig aus. Ich will noch bemerken, dass sich die neue Formel für K'_{S_n} mit der empirischen überhaupt nicht in Einklang bringen lässt, wenn man nicht annehmen will, dass das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten des wasserfreien und wasserhaltigen Alkohols von der Affinitätsgrösse der gelösten Säure abhängt, denn man kommt ja durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für K'_{S_n} zu der Gleichung

$$\left(1 - \frac{D_0}{D_n}\right) \log K_{S_0} = -\log(1 + 0{\cdot}9\,n + 0{\cdot}3\,n^2).$$

Das Ergebnis, dass die Veränderung der alkoholytischen Konstante durch Wasserzusatz offenbar von der Dissoziationskonstante der Säure ganz unabhängig oder doch nur wenig abhängig ist, scheint mir ein neuer Beweis für die von mir vertretene Anschauung, dass in der Lösung einer Säure in wasserhaltigem Alkohol drei Arten von Kationen vorkommen, die sich im Gleichgewicht befinden, neben den Wasserstoffionen auch Komplexionen $(C_2H_5OH, H)^{\cdot}$ und $(H_2O, H)^{\cdot}$. Letztere bewirken die verseifende Wirkung, die Alkoholwasserstoffionen die veresternde, während die Wasserstoffionen die Salzbildung verursachen.

Die Alkoholyse einiger anderer Basen.

Um die bei den Anilinsalzen gewonnenen Resultate noch weiter zu prüfen, liess ich noch einige andere Basen auf ihre alkoholytischen Konstanten untersuchen. Die Methode war dieselbe. Zur Feststellung des Grades der Salzbildung wurden wieder die Kurven der Natriumsalze benutzt. Die λ_∞-Werte waren dieselben. Es hatte sich ja bei früheren Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Salzen in Alkohol gezeigt, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten in diesem Lösungsmittel fast immer dieselben und sehr wenig abhängig vom Molekulargewicht sind[1]).

1. Trichlorbuttersaures *p*-Toluidin (Pahle).

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0.05$, $b = 0.05$, $n = 0.012$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	41·66	24·19	13·32	7·05	3·49	—	—	—	—
	$K =$	2·22	2·20	2·25	2·38	2·63	—	—	2·33	—
$a = 0.05$, $b = 0.05$, $n = 0.2$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	42·59	24·83	13·78	7·33	3·72	1·81	0·88	—	—
	$K =$	2·08	1·94	2·09	2·13	2·38	2·53	2·65	2·27	2·17
$a = 0.05$, $b = 0.05$, $n = 1.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	46·8	27·12	15·08	8·09	4·23	2·16	1·11	—	—
	$K =$	—	1·81	1·82	1·76	1·86	1·83	1·81	1·81	1·62
$a = 0.025$, $b = 0.025$, $n = 2.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	29·8	16·75	9·1	4·82	2·5	1·29	—	—
	$K =$	—	1·51	1·49	1·44	1·38	1·39	1·31	1·42	1·17
$a = 0.025$, $b = 0.025$, $n = 3.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	32·16	18·04	9·8	5·2	2·71	1·43	—	—
	$K =$	—	1·22	1·27	1·23	1·16	1·17	1·06	1·18	0·92

[1]) Vgl. H. Goldschmidt und A. Hougen, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 539 (1916).

2. Dichloressigsaures *p*-Toluidin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0.02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	41·33	23·03	12·29	6·21	2·97	—	—	—
	$K =$	2·98	3·02	3·22	3·36	3·89	—	3·29	—
$a = 0.025$ $b = 0.025$ $n = 2.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	29·63	16·16	8·55	4·44	2·29	—	—
	$K =$	—	1·82	1·84	1·84	1·92	1·94	1·87	1·65

3. Salicylsaures *p*-Toluidin (Pahle).

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 0.007$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	27·54	13·78	6·75	3·23	1·53	—	—	—	—
	$K =$	13·52	14·17	14·84	15·68	16·99	—	—	15·0	—
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 0.1$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	28·3	14·18	6·95	3·38	1·62	—	—	—	—
	$K =$	13·10	13·70	14·38	15·14	15·87	—	—	14·4	14·4
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 1.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	34·6	17·51	8·69	4·24	2·08	1·01	—	—	—
	$K =$	9·84	10·27	10·61	11·32	11·50	11·93	—	10·9	10·4
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 3.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	47·58	24·45	12·29	6·10	3·00	1·49	0·75	—	—
	$K =$	6·96	6·80	6·96	7·09	7·38	7·40	7·44	7·15	5·66

4. Trichlorbuttersaures *o*-Toluidin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0.006$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	30·18	16·4	8·46	4·15	1·95	—	—	—
	$K =$	4·35	4·81	4·92	5·32	5·87	—	5·05	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 2.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	40·23	22·37	12·03	6·32	3·28	1·71	—	—
	$K =$	2·65	2·92	2·82	2·70	2·75	2·65	2·75	2·53

5. Dichloressigsaures *o*-Toluidin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0.006$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	28·52	14·82	7·40	3·55	1·64	—	—
	$K =$	6·12	6·55	6·89	7·63	(8·55)	6·77	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 2.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	39·44	21·14	10·99	5·66	2·89	—	—
	$K =$	3·54	3·67	3·67	3·58	3·69	3·62	3·39

6. Trichlorbuttersaures m-Toluidin (Hougen).

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	K_{Mittel}
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	45·63	25·87	14·09	7·44	3·88	1·74	1·03	—
	$K =$	2·18	2·17	2·09	2·07	2·11	2·13	2·0	2·1

7. Dichloressigsaures m-Toluidin (Hougen).

Anfangs-konzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 0·02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	35·79	18·96	9·82	4·86	2·30	1·09	—	—
	$K =$	3·99	4·36	4·72	5·08	5·63	6·22	5·0	—
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	46·1	25·3	13·39	6·93	3·54	1·81	—	—
	$K =$	2·80	2·60	2·68	2·57	2·86	2·76	2·71	2·50

8. Trichlorbuttersaures Methylanilin (Hougen).

Anfangs-konzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 0·02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	31·47	16·81	8·59	4·18	1·98	0·97	—	—
	$K =$	11·19	11·27	11·38	12·03	12·83	13·64	12·0	—
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	28·9	15·61	8·23	4·29	2·26	—	—
	$K =$	—	5·40	5·19	5·03	4·90	4·59	5·02	6·0

9. Dichloressigsaures Methylanilin (Hougen).

Anfangs-konzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·1$ $b = 0·1$ $n = 0·023$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	31·58	16·04	7·85	3·72	1·74	—	—	—
	$K =$	13·5	13·9	14·6	15·9	17·3	—	15·0	—
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	27·14	14·1	7·22	3·69	1·92	—	—
	$K =$	—	6·62	6·63	6·50	6·65	6·41	6·56	7·5
$a = 0·05$ $b = 0·05$ $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	31·6	16·59	8·61	4·47	2·37	—	—
	$K =$	—	5·34	5·19	5·07	5·02	4·80	5·08	5·93

10. Salicylsaures Methylanilin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 0·02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	6·23	2·98	1·41	0·66	—	—	—
	$K =$	69·8	73·4	77·6	82·3	—	75·8	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 0·02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	6·20	2·96	1·40	0·68	—	—	—
	$K =$	70·2	73·8	78·0	80·1	—	75·5	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	15·67	7·77	3·87	1·78	1·00	—	—
	$K =$	24·8	25·1	25·3	25·1	24·6	25·0	29·3

11. Trichlorbuttersaures Dimethylanilin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 0·006$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	20·35	10·66	5·45	2·73	1·36	—	—	—
	$K =$	19·9	19·3	19·0	19·2	19·4	—	19·4	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	29·26	15·7	8·18	4·2	2·15	—	—	—
	$K =$	12·4	11·9	11·5	11·4	11·2	10·9	11·6	13·4
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	47·96	26·58	14·32	7·59	4·04	2·21	—	—
	$K =$	6·51	6·02	5·74	5·42	5·17	4·61	5·57	7·6

12. Dichloressigsaures Dimethylanilin (Hougen).

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 0·006$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	18·37	9·12	4·5	2·21	1·08	—	—	—
	$K =$	25·9	26·5	27·3	28·0	28·6	—	27·3	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 0·023$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	18·63	9·28	4·6	2·26	1·13	—	—	—
	$K =$	25·4	26·1	26·7	27·3	27·5	—	26·6	—
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 1·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	27·23	13·85	6·94	3·48	1·76	0·91	—	—
	$K =$	15·3	15·6	15·6	15·9	15·8	15·4	15·7	18·6
$a = 0·1$, $b = 0·1$, $n = 2·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	36·93	19·15	9·73	4·95	2·55	1·35	—	—
	$K =$	10·3	10·4	10·4	10·5	10·2	9·8	10·3	13·5
$a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	—	24·86	12·85	6·63	3·48	1·87	—	—
	$K =$	—	7·20	7·12	6·99	6·94	6·61	6·98	10·6

13. Salicylsaures Dimethylanilin (Hougen).

Anfangs-konzentration	$v =$	10	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.1$, $b = 0.1$, $n = 0.02$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	3.22	1.59	0.80	—	—	—
	$K =$	137.3	138.7	138.3	—	138.1	—
$a = 0.1$, $b = 0.1$, $n = 3.0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	9.76	4.90	2.46	1.27	—	—
	$K =$	40.9	40.6	40.4	39.4	40.3	54.6

Aus den alkoholytischen Konstanten für absoluten Alkohol lassen sich die Affinitätskonstanten K_B dieser Basen nach der oben erwähnten Formel

$$K_B = K_0^2 K_{S'}$$

berechnen. Man kommt zu folgenden Resultaten:

Säure =		$C_4H_5Cl_3O_2$	$C_2H_2Cl_2O_2$	$C_7H_6O_3$	K_B Mittel
	$K_S =$	$1.04 \cdot 10^{-7}$	$5.2 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	—
p-C_7H_9N . .	$K_0 =$	2.33	3.29	15.0	—
	$K_B =$	5.65	5.63	4.81	$5.4 \cdot 10^{-7}$
o-C_7H_9N . .	$K_0 =$	5.05	6.77	—	—
	$K_B =$	2.65	2.38	—	$2.5 \cdot 10^{-6}$
m-C_7H_9N. .	$K_0 =$	—	5.0	—	—
	$K_B =$	—	1.3	—	$1.3 \cdot 10^{-6}$
$C_6H_5NHCH_3$	$K_0 =$	12.0	15.0	75.7	—
	$K_B =$	1.5	1.17	1.26	$1.3 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$K_0 =$	19.4	27.3	138.1	—
	$K_B =$	3.92	3.79	4.19	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Vergleicht man die für die drei Toluidine gefundenen Werte miteinander, so zeigt es sich, dass die Stärke der Basen in der Reihenfolge $p > m > o$ abnimmt. Anilin ($K_B = 2 \cdot 10^{-6}$) ist stärker als o-Toluidin, aber schwächer als die beiden anderen. Das ist aber dasselbe Verhältnis, wie in wässeriger Lösung, und die Übereinstimmung ist sogar fast quantitativ. Setzt man die Stärke des Anilins gleich 1, so ist das Verhältnis der vier Basen in alkoholischer Lösung 0.8 : 1 : 1.54 : 3.7, während es sich nach Bredigs Messungen[1] in wässeriger Lösung zu 0.71 : 1 : 1.34 : 3.22 stellt. Methylanilin und Dimethylanilin zeigen sich schwächer als Anilin, indem bei ersterem K_B der 6.5 Teil,

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 322 (1894).

bei letzterem K_B sogar nur der zwanzigste Teil des Anilinwertes ist. Die Dissoziationskonstanten der beiden Basen in Wasser werden sehr verschieden angegeben. Nach Landolt-Börnstein-Roth kommt dem Methylanilin nach Walker und Aston bei 60° die Konstante $7.4 \cdot 10^{-9}$ zu, es überträfe also Anilin an Stärke ganz bedeutend. Hingegen soll nach Veley (ebenda) die Konstante $2.6 \cdot 10^{-10}$ sein, es wäre also etwas schwächer als Anilin ($\varkappa = 5 \cdot 10^{-10}$). Ebenso sind die Angaben über Dimethylanilin widersprechend. Veley gibt $2.4 \cdot 10^{-10}$ (kolorimetrisch bestimmt), während die hydrolytische Konstante des salzsauren Salzes nach Bredig[1]) $6.7 \cdot 10^{-6}$ sein soll, was einer Affinitätskonstante von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ entspricht. Ob die beiden Basen in wässeriger Lösung stärker oder schwächer als Anilin sind, lässt sich demnach nicht entscheiden. Auf jeden Fall steht fest, dass sie in alkoholischer Lösung ganz bedeutend schwächer sind als dieses, und dass die Schwächung um so grösser ist, je mehr Methylgruppen eintreten. Die Analogie zwischen dem Verhalten in wässeriger und alkoholischer Lösung, wie sie bei den primären Basen beobachtet wurde, trifft hier nicht zu.

Methylanilin und Dimethylanilin zeigen auch in der Beziehung zwischen alkoholytischer Konstante und Wassergehalt des Alkohols ein abweichendes Verhalten. Die drei Toluidine schliessen sich in dieser Hinsicht ganz dem Anilin an, indem die Abnahme von K mit wachsendem Wassergehalt etwas langsamer erfolgt, als die Theorie verlangt. Bei Mono- und Dimethylanilin dagegen geht die Abnahme von K in stärkerem Masse vor sich. Während für die Verhältnisse $\frac{K_0}{K_1}$, $\frac{K_0}{K_2}$ und $\frac{K_0}{K_3}$ 1.45, 2 und 2.53 berechnet ist und im Durchschnitt 1.37, 1.78 und 2.16 gefunden wurde, findet man für Monomethylanilin $\frac{K_0}{K_2}$ = etwa 2.3, für $\frac{K_0}{K_3}$ = etwa 3. Bei Dimethylanilin ist die Abweichung noch auffallender, $\frac{K_0}{K_1}$ = etwa 1.7, $\frac{K_0}{K_2}$ = etwa 2.6, $\frac{K_0}{K_3}$ = etwa 3.5. Einige Versuche, die mit Mono- und Diäthylanilin ausgeführt wurden, die ich aber, da die angewandten Präparate nicht ganz einheitlich waren, nicht mitteilen will, gaben gleichfalls einen stärkeren Abfall von K_n, als die Theorie voraussah. Vielleicht lässt sich dieses abnorme Verhalten und der grosse Unterschied im Verhältnis der Stärke in wässeriger und alkoholischer Lösung auf ein und dieselbe Ursache

[1]) Vgl. Berl. Ber. **30**, 673 (1897).

zurückführen, nämlich auf die leichtere Bildung eines Hydrats bei den sekundären und tertiären Aminen.

Es wurden auch Versuche angestellt, K_B für stärkere Basen, wie z. B. Ammoniak zu finden. Indessen ist hier die Alkoholyse so klein, dass eine sichere Berechnung nicht möglich ist. Die Untersuchung des ameisensauren und des phenylessigsauren Ammoniums ergaben nur, dass K_B für Ammoniak von der Grössenordnung 10^{-10} bis 10^{-11} sein muss.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie der Alkoholyse von Salzen schwacher Säuren mit Basen vom Anilintypus in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol wurde entwickelt.

2. Eine Methode zur Bestimmung des Grades der Alkoholyse, basiert auf Leitfähigkeitsmessungen, wurde beschrieben.

3. Für eine Reihe von Natrium-, Anilin- und Ammoniumsalzen wurde die Leitfähigkeit in reinem und wasserhaltigem Alkohol gemessen.

4. Die Affinitätsgrösse einiger organischer Säuren in Alkohollösung wurde bestimmt.

5. Die alkoholytische Konstante von elf Anilinsalzen wurde gemessen und hieraus die Affinitätsgrösse des Anilins K_B, entsprechend dem Gleichgewicht $\frac{\text{Anilin} \times H\text{-Ion}}{\text{Anilinion}}$ berechnet.

6. Dieselbe Grösse wurde auch für die drei Toluidine, sowie für Mono- und Dimethylanilin bestimmt.

7. Der Einfluss des Wassers auf die alkoholytische Konstante wurde untersucht.

Kristiania, Chemisches Universitätslaboratorium.
August 1921.

Homogenität und Dispersität.

Von

Wa. Ostwald.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 21.)

In dem Masse, als die von der Atomlehre vorausgesetzte Diskontinuität von der Hypothese zur Tatsache sich entwickelt und die Kolloidwissenschaft die besonderen Eigenschaften disperser Gebilde von bestimmter Grössenordnung ordnet, wird die Klärung der Begriffe der Homogenität und Dispersität wichtiger. Schon die Bedeutung des fruchtbaren Gibbsschen Phasenbegriffes mit seiner Voraussetzung der Homogenität mindestens einzelner Eigenschaften macht es in einer Zeit des Verschwindens der Homogenität als Naturerscheinung nötig, nach einem Mass für die Homogenität zu suchen und an Hand dieses Masses die Voraussetzungen zu prüfen, unter denen der Phasenbegriff anwendbar ist.

Bisher war der Begriff der „Phase" von absoluter Beschaffenheit[1]. Innerhalb einer jeden Phase sollten alle Eigenschaften konstant, jeder Teil einer Phase von jedem anderen nur durch seine Menge verschieden sein. Es ist klar, dass diese Definition sich denkökonomisch nicht halten lässt, weil sich der Phasenbegriff auch für inhomogene Gebilde (z. B. bei Metallschmelzen) als überaus nutzbringend erwiesen hat. Wahrscheinlich liegen die Grenzen der Anwendbarkeit und mithin der Definition des Phasenbegriffes darin, dass der Dispersitätsgrad der Inhomogenität so gross ist, dass die Oberfläche des betrachteten Phasengebildes verschwindend klein gegenüber der gesamten

[1] Vgl. z. B. Wilhelm Ostwald, Grundriss, 5. Auflage, S. 67 (1917).

Grenzfläche oder jeder der in bezug auf verschiedene betrachtete Eigenschaften vorhandenen einzelnen Grenzflächen des dispersen Gebildes ist.

Sobald man den absoluten Begriff der Phase fallen lässt, muss durch einen Massbegriff der Anschluss an die Diskontinuität hergestellt werden. Bisher galten als Mass der Diskontinuität Dispersitätsgrad und spez. Oberfläche[1]).

Dispersitätsgrad wird identisch mit spez. Oberfläche definiert. Von spez. Oberflächen werden drei verschiedene Arten nach Wo. Ostwald[2]) unterschieden. Nennt man gemäss Fig. 1:

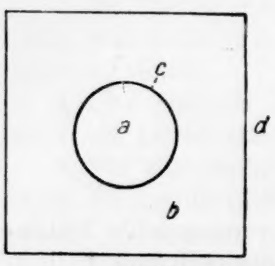


Fig. 1.

a = Volum eines Teilchens,

b = betrachtetes Volum des Dispersionsmittels,

c = Oberfläche des Teilchens,

d = betrachtetes Volum des Dispersoids (der „Phase" im obigen, erweiterten Sinne).

so definiert Wo. Ostwald[3])

$$O_1 = \frac{S(c)}{S(a)} \text{ (wichtigste Oberflächenspannung)}$$

$$O_2 = \frac{S(c)}{S(b)}$$

$$O_3 = \frac{c}{a}\,.$$

Offenbar fehlt hier noch eine vierte, denkbare und sehr anschauliche spez. Oberfläche, welche definiert sei als:

$$O_4 = \frac{\text{Gesamtoberfläche}}{\text{Gesamtvolum}} = \frac{S(c)}{d}\,.$$

Diese Begriffsbildung einer vierten Art von spez. Oberfläche dürfte dem Begriffe des „Dispersitätsgrades" oder der „Oberflächenentwicklung"

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, 3. Auflage, S. 29 ff. (1912).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

besser Rechnung tragen und vor allem praktisch am leichtesten für ein gegebenes disperses System sich bestimmen lassen. Sie ist — wie ohne weiteres erhellt — mathematisch einfach abhängig von O_1 und O_2. Hingegen dürfte O_3 aus einer allgemeinen Betrachtung der Homogenität oder Dispersität ausgeschlossen bleiben müssen, weil sie sich nur auf eine einzelne (die disperse) Phase (im engeren Sinne) bezieht und nichts über das Gesamtgebilde (über die geometrische oder chemische Konzentration der dispersen Phase) aussagt. Sie ist hingegen geeignet für Sonderbetrachtungen etwa verdünnter Dispersoide.

Auch gegen O_2 muss die gleiche Beanstandung erhoben werden, dass sie die Oberflächenentwicklung des betr. Gebildes nur teilweise schildert, indem sie wohl (indirekt) die absolute Oberfläche der dispersen Phase, nicht aber das dazugehörige Volum derselben berücksichtigt. Sie ist also geeignet für die entgegengesetzten Grenzfälle der Schlämme und Schäume.

O_1 endlich bezieht sich wie O_3 nur auf die Oberflächenentwicklung der dispersen Phase und nimmt keine Rücksicht auf ihre Konzentration. Sie stellt nur eine statistische Zusammenfassung von O_3 über das ganze betrachtete Gebiet dar. Ihre Anwendbarkeit kann also ebenfalls nur verdünnten Lösungen gelten.

Zureichend, allerdings nicht so vollständig, wie durch O_1 und O_2, beschrieben wird der betr. Zustand der Inhomogenität, Dispersität usw. geometrisch erst durch O_4.

Diese Kritik rechtfertigt sich algebraisch durch Aufdeckung des inneren Zusammenhanges zwischen den drei Arten von Dispersitätsgrad oder spez. Oberfläche, — O_1, O_2 und O_4. Es ergibt sich nämlich, dass die Summe der reziproken Werte der beiden anteiligen spez. Oberflächen S_1 und S_2 gleich dem reziproken Werte der summarischen spez. Oberfläche S_4 ist:

$$\frac{1}{O_1} + \frac{1}{O_2} = \frac{1}{O_3}$$

$$\frac{S(a)}{S(c)} + \frac{S(b)}{S(c)} = \frac{d}{S(c)}$$

$$S(a) + S(b) = d \text{ (vgl. Fig. 1).}$$

Es ist nun die Frage zu prüfen, ob diese reziproken Werte der spez. Oberflächen, welche so einfache Verhältnisse ergeben, nicht selbst denkökonomischere Begriffe darstellen, als spez. Oberfläche und Dispersitätsgrad. Einen solchen Begriff haben wir bereits eingangs in dem

der Homogenität kennen gelernt. Es gibt also drei verschiedene Seiten der Homogenität, die sich wie oben definieren und von denen das Gesetz gilt, dass die Summe der beiden Einzelhomogenitäten der Haupthomogenität gleich ist.

Obwohl diese Begriffsbildung richtig erscheint, befriedigt sie vor allem deshalb noch nicht, weil in ihr die Grösse und Art der Oberflächenentwicklung, auf welche es bei dispersen Gebilden meist entscheidend ankommt, nicht ausreichend deutlich wird, — und weil es fast unmöglich ist, die beiden Einzelhomogenitäten durchzudenken.

Ich schlage deshalb zusammen mit dem neuen Wort „Kontinenz“ [1]) vor, sich diese drei Begriffe an Hand von Fig. 2 als „Masse der Belegung der Grenzfläche mit Dispersionsmittel und disperser Phase“ vorzustellen:

Die Kontinenzen sind ebenso wie die drei spez. Oberflächen statistische, durchschnittliche Grössen und sollen zum Ausdruck bringen, wie durchschnittlich Grenzfläche, Dispersionsmittel und disperse Phase zueinander stehen. In Fig. 2 ist dies veranschaulicht. Die (als Bezug

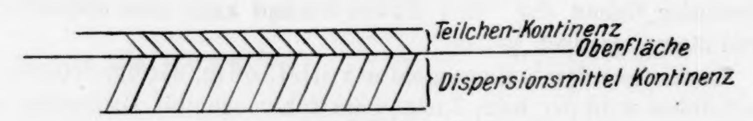


Fig. 2.

konstant gewählte) Oberfläche ist auf der einen Seite dünn mit disperser Phase, auf der andern Seite dick mit Dispersionsmittel belegt. Dieses Schema stellt unmittelbar alles das vollständig und zureichend dar, was man mit den Begriffen der spez. Oberflächen oder denjenigen der Kontinenzen darstellen kann und will. Die Dicke der Oberflächenbelegung mit disperser Phase ist unmittelbar die Teilchenkontinenz, — die Dicke der (unteren) Belegung mit Dispersionsmittel unmittelbar die Dispersionsmittelkontinenz, — und die Gesamtdicke als Summe der beiden Teilkontinenzen die Systemkontinenz oder Oberflächenentwicklung überhaupt.

---

[1]) Zum Ausdruck des Umstandes, dass die Kontinenzen die Stärke des „Zusammenhängens“ von Dispersionsmittel und von disperser Phase jeder für sich (Einzelkontinenzen) und des ganzen Systems (Gesamtkontinenz) messen.

Zusammenfassung.

Nach Hinweis auf die Ausbaubedürftigkeit des Gibbsschen Phasenbegriffes werden die durch die Begriffe der spez. Oberflächen dargestellten geometrischen Verhältnisse untersucht. Es macht sich die Einführung eines neuen Begriffes einer weiteren spez. Oberfläche erforderlich und durch Aufdeckung einfacher Verhältnisse belohnt. An Stelle der Begriffe der drei spez. Oberflächen werden die reziproken Werte derselben unter dem Namen von „Kontinenzen" als Masse der Oberflächenbelegung mit den beiden Bestandteilen in Vorschlag gebracht.

Tanndorf (Mulde), 2. 9. 21.

Berichtigung

zu der Abhandlung von A. Kailan, Bd. 98, Heft 6, S. 493.

Auf S. 493 ist in der Anmerkung zu lesen:

Zeile 6 von oben „Sauerstoffmangel" statt „Sauerstoffüberschuss";
„ 7 „ „ „0·034 mg" statt „0·017 mg";
„ 13 „ „dreimal" „ „sechsmal".

Bücherschau.

Valenzkräfte und Röntgenspektren von W. Kossel. Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Mit 11 Abbildungen. 70 Seiten. Berlin, Julius Springer, 1921. Preis geh. M. 12.—.

Der erste der beiden Aufsätze, die ursprünglich in den „Naturwissenschaften" erschienen sind, gibt eine elementare Darstellung der Theorie, die der Verfasser in einer im Jahre 1916 in den Annalen der Physik veröffentlichten Abhandlung zum erstenmal mitgeteilt hat. Da die Originalabhandlung Vertrautheit sowohl mit physikalischen Gedankengängen als auch mit der Wernerschen Theorie voraussetzt, wird vielen diese leicht und anregend geschriebene Darstellung willkommen sein. Bekanntlich handelt es sich um einen interessanten Versuch, die Valenzprobleme auf Grund der heutigen Vorstellungen vom Atombau zu lösen.

In dem zweiten Aufsatz führt der Verfasser den Leser mit grossem didaktischen Geschick in die Bohrsche Atomtheorie und ihre Beziehungen zur Röntgenspektroskopie ein.

Das kleine Buch ist zweifellos zur ersten Einführung in die heutige Atomistik vorzüglich geeignet. *Halban.*

Grundzüge einer Flächennomographie von Prof. Dr. Paul Schreiber. 85 Seiten mit 19 Figuren. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1921. Preis geh. M. 14.—.

Der Verfasser hat ein sehr wesentliches Verdienst an der Ausarbeitung der Netze für Koordinatenpapiere der verschiedensten Art, wie sie besonders von Schleicher & Schüll hergestellt werden. In dem vorliegenden Buche gibt er eine zusammenfassende, sehr lehrreiche Darstellung der Prinzipien graphischer Wiedergabe von Funktionen (z. B. Exponentialfunktionen, Logarithmen, Winkelfunktionen), die in der Technik, in der Meteorologie und auch in der Physik und Chemie besonders wichtig sind. Auch die Umkehrung, das Ablesen von Einzelwerten aus gezeichneten Kurven, wird an den sehr gut ausgeführten Diagrammen erläutert.

Die vielseitige Verwendbarkeit der graphischen Darstellung und des graphischen Rechnens in der physikalischen Chemie lassen es als dringend wünschenswert erscheinen, dass unsere jungen Fachgenossen sich beizeiten mit diesen Verfahren vertraut machen. Das vorliegende Buch vermag ihnen dabei sehr nützliche Dienste zu leisten, besonders wenn sie versuchen, selbst Beispiele für die angeführten Fälle aufzufinden. *C. D.*

Chemisch-Technische Rechnungen von H. Degener. Sammlung Göschen, Nr. 701. Zweite Auflage. 1921. Preis M. 2.10 + 100%.

Das vorliegende kleine Werk enthält eine reiche Auswahl sorgfältig ausgearbeiteter Rechenbeispiele aus sehr verschiedenen Gebieten der technischen Chemie. Sowohl die Stöchiometrie wie thermische Beziehungen, besonders auch die Wärmenutzung in der Fabrik, weiterhin auch spezifische Gewichte von Lösungen, technische Wasseranalyse u. a. m. liefern das Material. Die Rechnungsgrundlagen und die Rechnungsführung sind so ausführlich mitgeteilt, dass jeder Anfänger danach üben kann. Das Heft kann Studierenden wie jungen Fabrikchemikern sehr empfohlen werden. *C. D.*
